ZUR THEORIE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT UNGEORDNETER SYSTEME IN DER TIGHT-BINDING-NÄHERUNG

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Gustav Walter Sauer

aus Graz/Österreich

Marburg/Lahn 1978

ZUR THEORIE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT UNGEORDNETER SYSTEME IN DER TIGHT-BINDING-NÄHERUNG

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Gustav Walter Sauer

aus Graz/Österreich

Marburg/Lahn 1978

UNIV.
LEIDEN
MBL

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als
Dissertation angenommen : 27.4.1978
Tag der mündlichen Prüfung : 17.5.1978
Berichterstatter : Doz. Dr. Bijan Movaghar
Mitberichterstatter : Prof. Dr. Otfried Madelung

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I	EINLEITUNG	1
	I.1 Die Ziman-Theorie flüssiger Metalle	3
II	DIE TIGHT-BINDING-NÄHERUNG (TBA)	6
	II.1 Der Hamiltonoperator einer binären Legierung in der TBA	7
	II.2 Konfigurations- und Legierungsmittelung	8
	II.3 Die Greensfunktion einer binären ungeordneten Legierung A_xB_{1-x}	15
	II.4 Die elektronische Zustandsdichte	19
	II.4.1 Die elektronische Zustandsdichte von strukturell ungeordneten Systemen	20
	II.4.2 Numerische Ergebnisse im Rahmen einer s-Band-TBA	25
	II.4.3 Die elektronische Zustandsdichte einer binären Legierung A_xB_{1-x}	32
III	DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT UNGEORDNETER SYSTEME	39
	III.1 Die elektrische Leitfähigkeit im Kubo-Formalismus	39
	III.2 Die Matsubara-Toyozawa Näherung	41
	III.3 Die Ishida-Yonezawa Näherung	58
	III.4 Die elektrische Leitfähigkeit im Hubbard-Modell	66
	III.5 Die Methode der Momente	85
IV	ANDERE ZUGÄNGE ZUR ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT UNGEORDNETER SYSTEME	100
V	ZUSAMMENFASSUNG	107
VI	ANHÄNGE	
	A. Die Berechnung der Selbstenergie in der SSSA mit der Chain-Entkopplung für eine binäre Legierung	109
	B. Geometrische Reihen von Matrizen	113
	C. Die gemittelte nichtlokale Greensfunktion einer binären Legierung	115
	D. Die loklale und nichtlokale Greensfunktion in der Clusterentwicklung für niedere Dichten, $p \ll 1$	119
	E. Der 4-site-Leitfähigkeitsbeitrag in der Konfigurations- und Legierungsmittelung (Chain-Entkopplung)	121
	F. Die Berechnung des 2.Momentes in der Chain- und Kirkwood-Entkopplung	123
	G. Die Berechnung des 4.Momentes i.d. Chain-Entkopplung	128
VII	LITERATURVERZEICHNIS	132

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0048

I. EINLEITUNG

Die Theorie ungeordneter Systeme wurde in den letzten 20 Jahren entwickelt /1-5/. Es wurde dabei versucht, Konzepte aus der Theorie periodischer Festkörper beizubehalten, und die Unordnung (struktureller oder energetischer Art) als mikroskopische Eigenschaft einzubauen. Als ungeordnete Systeme betrachten wir hier die Störstellen in dotierten Halbleitern, flüssige Metalle , Metalldämpfe und flüssige Legierungen, die hier beide Arten der Unordnung realisiert haben.

Die Theorie periodischer Festkörper stützt sich auf das Bloch-Theorem, das die Lösungen der Schrödingergleichung infolge der Translationsinvarianz des Systems als Blochwellen

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \text{(I.1)}$$

liefert, wobei $\vec{k}$ der auf die 1.Brillouinzone beschränkte Wellenzahlvektor ist und n den Bandindex representiert. Diese Lösungen sind ausgedehnte (extended) Wellenfunktionen, d.h. es gibt eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit das durch diese Blochwelle beschriebene Teilchen im betrachteten Volumen anzu - treffen. Die kurz- und langreichweitige Ordnung des Festkörpers sichert außerdem die Phasenkohärenz der Lösungen, d.h. kennt man die Phase an einem bestimmten Punkt, kann man sie bei Kenntnis von $\vec{k}$ an allen anderen Punkten ausrechnen. Das Energiespektrum des Festkörpers, seine Bandstruktur, ist innerhalb der Bänder stetig, wobei sich erlaubte Bereiche (Bänder) und verbotene (Energielücken oder Gaps) abwechseln. Die Bänder haben dabei scharfe Bandkanten.

In wieweit ist es nun möglich , Konzepte und Begriffe dieser Theorie (elektronische Zustandsdichte, Fermienergie, Bänder usw.) in der Theorie ungeordneter Systeme zu erhalten? Diese Frage führt darauf, zu untersuchen, welche physikalischen Eigenschaften bei einer Störung oder Aufhebung der Translationsinvarianz beeinflußt werden. Stört man den Festkörper durch eine einzige Verunreinigung, werden die Blochwellen an dieser Stelle gestreut werden, wobei sich die Transporteigenschaften ändern werden.

Je nach Stärke des Störpotentials kann sich ein Zustand ins Gap abspalten, wobei dieser Zustand örtlich lokalisiert sein wird, als Gegensatz zur Eigenschaft "extended" . Erhöht man die Zahl der Verunreinigungen, deren räumliche Verteilung nun rein random sein soll, wird man dieses Problem als Streuproblem ansehen können, wobei die Wellenfunktionen wohl extended bleiben, die Eigenschaft der Phasenkohärenz aber nur mehr innerhalb einer bestimmten Ausdehnung, der Kohärenzlänge, erhalten bleibt. Durch die Störung der Translationsinvarianz kann nun der Wellenzahlvektor $\vec{k}$ nicht mehr als gute Quantenzahl definiert werden, wodurch sich die Singularitäten in der Zustandsdichte idealer Festkörper abrunden, und die scharfen Bandkanten in tails auslaufen.

Der gravierendste Unterschied periodischer und ungeordneter Systeme ist damit die Unmöglichkeit, bei den ungeordneten Systemen die Atomlagen angeben zu können. Übernimmt man daher Konzepte aus der Theorie periodischer Festkörper, deren Ergebnisse ja die Atomlagen enthalten, werden die Ergebnisse immer noch über eine Verteilungsfunktion über die Atomlagen zu mitteln sein, um theoretische Ergebnisse mit experimentellen vergleichen zu können.

In dieser Arbeit soll die statische elektrische Leitfähigkeit dotierter Halbleiter, flüssiger Übergangsmetalle, von Metalldämpfen und flüssiger binärer Legierungen behandelt werden.

Zur Leitfähigkeit gibt es im wesentlichen zwei Zugänge. Der Zugang über die Streutheorie soll im folgenden kurz gestreift werden, wobei die Ziman-Theorie behandelt wird.

Der zweite Zugang zu Transportgrößen erfolgt über die Linear-response-Theorie . Die elektrische Leitfähigkeit wird im Kubo-Formalismus / 26 / berechnet, wobei das ungeordnete System durch die Tight-binding-Näherung (TBA) beschrieben wird. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte soll als Test für die Richtigkeit herangezogen werden.

Im II. Kapitel wird die Theorie der elektronischen Eigenschaften / 6-8 / der Vollständigkeit halber wiederholt, da die dabei definierten physikalischen Größen auch in der Leitfähigkeitsberechnung benötigt werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird im III. Kapitel mit dem Kubo-Formalismus im Limes $T = 0$ und

für hohe Temperaturen $T \sim 2000^{\circ}$ C mit einer Momentenmethode behandelt (Kapitel III.5) .Es wird versucht, Messungen an dotierten Halbleitern und Metalldämpfen theoretisch zu behandeln, und Modellrechnungen für flüssige Metalle und Legierungen abzuleiten. Im IV.Kapitel werden bisherige Zugänge zur elek. Leitfähigkeit ungeordneter Systeme diskutiert.

I.1. Die Ziman-Theorie flüssiger Metalle

Ein flüssiges Metall kann als ungeordnetes System von als Streuzentren fungierenden Atomen betrachtet werden, deren Streuquerschnitte die mittlere freie Weglänge L und damit die elek. Leitfähigkeit bestimmen. Edwards /9/ hat die elek. Leitfähigkeit flüssiger Metalle als Streuproblem der Elektronen an den ungeordneten Metallatomen berechnet zu

$$\sigma = \frac{n e^2}{m} \cdot \tau \qquad (I.2)$$

wobei n die Elektronendichte und τ die Relaxationszeit ist, die mit der mitt. freien Weglänge über $\tau = L/v_f$ zusammenhängt. Die Relaxationszeit ist gegeben mit

$$\tau^{-1} = N_{ION}\, v_f \int_0^{\pi} I(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta\, d\theta \qquad (I.3)$$

wobei N_{ion} die Zahl der Streuzentren, v_f die Fermigeschwindigkeit und $I(\theta)$ der diff. Wirkungsquerschnitt eines Metallatoms ist. Die Größe $v_f(1 - \cos\theta)$ beschreibt gerade die Geschwindigkeitsänderung infolge der Streuung. Ziman /10/ betrachtete die Elektronen nun als fast frei, die an den Atompotentialen elastisch gestreut werden. Die Atompotentiale ersetzte er durch Pseudopotentiale, die den Streuvorgang richtig beschreiben sollten. Damit galt

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=1}^{N_{ion}} v_a(\vec{r} - \vec{R}_\ell) \qquad (I.4)$$

wobei $v_a(\vec{r}-\vec{R}_1)$ die um den Ort $\vec{R}_1$ zentrierten Pseudopotentiale bedeuten. Vernachlässigt man in erster Ordnung die Bewegung der Ionen, kann man die Streuung an den Ionen als elastisch ansehen, wobei die Elektronen auf der Fermioberflächen um den Vektor $\vec{K}$ gestreut werden. Der differentielle Streuquerschnitt in 1. Bornscher Näherung ist damit gegeben durch

$$I(\theta) \propto |V(K)|^2 \tag{I.5}$$

wobei der Streuvektor $\vec{K}$ mit dem Fermivektor $\vec{k}_f$ über den Streuwinkel zusammenhängt

$$K = 2k_f \sin\frac{\theta}{2} \tag{I.6}$$

Nach Fouriertransformation von $V(r)$ und Mittelung über die Ionen erhält man

$$V(\vec{K}) = v_a(\vec{K}) \sum_e e^{i\vec{K}\vec{R}_e} \tag{I.7}$$

$$\overline{|V(K)|^2} = |v_a(K)|^2 N_{ion}\, a(K) \tag{I.8}$$

wobei $a(K)$ die Interferenz-Funktion bezeichnet mit

$$a(K) = 1 + \frac{N_{ion}}{\Omega} \int e^{i\vec{K}\vec{r}} \left[g(r) - 1 \right] d\vec{r} \tag{I.8}$$

Mit $g(r)$ geht damit die Unordnung der Streupotentiale in die Rechnung ein. Die Größe $h(r)=g(r)-1$ beschreibt die kurzreichweitigen Korrelationen. Damit gilt $a(K)=1+n_i h(k)$ mit $n_i = N_{ion}/\Omega$.

Als Relaxationszeit erhält man damit

$$\tau^{-1} = \frac{N_{ion}}{\Omega} \frac{m k_f \langle |v_a(K)|^2 a(K) \rangle}{\pi \hbar^3} \tag{I.9}$$

mit

$$\langle |v_a(K)|^2 a(K) \rangle = \int_0^1 |v_a(k)|^2 a(K) \left(\frac{K}{2k_f}\right) d\left(\frac{K}{2k_f}\right) \tag{I.10}$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist damit gegeben als

$$\sigma = \frac{1}{n_i} \cdot \frac{k_f^2 \hbar^3 e^2}{3\pi m^2 \langle |v_a(K)|^2 a(K) \rangle} \tag{I.11}$$

Es ist nun wichtig, festzustellen, daß in die Definition des Fermivektors $\vec{k}_f$ die Wertigkeit des betrachteten Metalls eingeht. In der freien Elektronen-Näherung erhält man $k_f^3 = 3\pi^2 n$, wobei

aber $n = z \cdot n_i$ gilt, mit z als Wertigkeit des Metalls. Weiters wurde die Unterscheidung zwischen freier und effektiver Elektronenmasse vernachlässigt.

Damit gehen nun in die Ziman-Formel folgende Annahmen ein:

1. fast freie Elektronen
2. elastische Streuung in 1. Born'scher Näherung
3. Entkopplung des Kristallpotentials in atomare Pseudopotentiale
4. Form der Pseudopotentiale /12/

Zur Berechnung der elek. Leitfähigkeit muß nun $|v_a(K)|^2 a(K)$ berechnet werden. Aus (I.10) sieht man, daß die Integrations - variable $K/2k_f$ abhängig von der Wertigkeit des Metalls ist. Nimmt man als einfachstes Pseudopotential ein abgeschirmtes Coulombpotential, erhält man

$$V(r) \propto e^{-\lambda r}/r \Rightarrow V(K) \propto \frac{1}{K^2+\lambda^2} \qquad (I.12)$$

Man sieht nun ein, daß die Wertigkeit des Metalls wegen $K/2k_f$ darüber bestimmt, bis zu welchen Wert von K in (I.10) integriert werden muß. Die Form der verwendeten Pseudopotentiale und der Interferenz-Funktion werden daher bei der Bestimmung des Widerstandes eine große Rolle spielen /10,13/.

Die Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit kann man abschätzen, wenn man annimmt, daß die Pseudopotentiale nur schwach K-abhängig sind. Für die Abschirmkonstante gilt $\lambda^2 \propto N(E_f) \propto n^{1/3}$. Die Dichteabhängigkeit der Interferenz-Funktion schätzt man für zwei Extremfälle ab :

random, keine Korrelation	$g(r)=1$	$a(K)=1$
starke Korrelation	$nh(K) \gg 1$	$a(K) \propto n$

Für niedere Dichten erhält man bei Abwesenheit von Korrelationen mit $a(K)=1$ als Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit

$$\sigma \propto \frac{1}{n_i} \cdot n_i^{2/3} \cdot \frac{1}{n_i^{-2/3}}$$

$$\Rightarrow \sigma \propto n_i^{1/3} \qquad (I.13)$$

Für den Fall starker Korrelation erhält man mit $nh(K) \gg 1$ analog

für die Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit

$$\sigma \propto \frac{1}{n_i} \cdot n_i^{2/3} \frac{}{n_i^{-2/3} \cdot n_i}$$

$$\sigma \propto n_i^{-2/3} \qquad \text{(I.14)}$$

Obwohl in die Ziman-Theorie drastische Näherungen eingehen, erhält man für verschiedenwertige Metalle (Li,Na,Zn, Al ...) überraschend gute Ergebnisse.

Im weiteren wird in dieser Arbeit die elektrische Leitfähigkeit im Kubo-Formalismus behandelt, und die betrachteten Systeme im Rahmen der Tight-binding-Näherung beschrieben.

II. DIE TIGHT - BINDING NÄHERUNG (TBA)

Die Idee der TBA versteht man aus folgender Überlegung. Man betrachte ein stark verdünntes System von N Teilchen, deren Abstände von einander groß genug sind, um isolierte Atome reali - siert zu haben. Diese Atome werden dann als Energiespektrum mit den dazugehörigen Wellenfunktionen die diskreten Energieniveaus mit den atomaren Wellenfunktionen aufweisen. Komprimiert man nun dieses N-Teilchensystem, werden die Atome untereinander wechselwirken, und die anfänglich diskreten Energieniveaus werden sich zu Bändern verbreitern, da sich die Wellenfunktionen immer stärker überlappen.

Die TBA ist nun anwendbar, wenn das Überlappintegral $\langle i | H | j \rangle$ benachbarter Atome als klein angenommen werden kann, sodaß die Wellenfunktion eines sich in diesem N-Teilchensystem befindlichen Elektrons aus den atomaren Wellenfunktionen linear kombiniert werden kann.

Die Bedingung für die Anwendbarkeit der TBA war der geringe Überlapp zweier benachbarter Atomwellenfunktionen. Das beschränkt uns auf Systeme mit schmalen Energiebändern, also z.B.

d-Bänder von Übergangsmetallen, dotierte Halbleiter, deren Störstellenband mit dem Leitungsband nicht merklich überlappt.

Die Methode der TBA bietet aber noch einen weiteren Vorteil. Der Formalismus ist formal einfach, die physikalische Interpretation des Formalismus ist klarer als in der Streutheorie. Weiters kann man zusätzliche Wechselwirkungen (z.B. die Coulombabstoßung) leicht einbauen.

In dieser Arbeit werden die strukturelle und energetische Unordnung eines Systems immer im Rahmen einer Einteilchen-TBA behandelt.

II.1 Der Hamiltonoperator einer binären Legierung in der TBA

Betrachtet man ein Elektron wechselwirkend mit einem System von N Atomen, stellt sich der Hamiltonoperator dar als

$$H = T + \sum_i V(\vec{r} - \vec{R}_i) = T + \sum_i V_i \qquad \text{(II.1)}$$

Betrachtet man eine binäre Legierung A_xB_{1-x} mit x als Konzentration der Legierungskomponenten, müssen die Potentiale V_i mit der Atomsorte indiziert werden

$$V^{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i) \qquad \alpha = A,B \qquad \text{(II.2)}$$

Der Hamiltonoperator in der TBA schreibt sich damit nach /16,17,7/ in der Form

$$H = \sum_{\substack{i \neq j \\ \sigma}} \hat{H}_{ij}^{\alpha_i \alpha_j} c_{i\sigma}^{+} c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \varepsilon_{\alpha_i} n_{i\sigma} \qquad \text{(II.3)}$$

mit

$$\hat{H}_{ij}^{\alpha_i \alpha_j} = H_{ij}^{\alpha_i \alpha_j} - E S_{ij}^{\alpha_i \alpha_j} \qquad \text{(II.4)}$$

$$S_{ij}^{\alpha_i \alpha_j} = \int \varphi_{\alpha_i}^{*}(\vec{r}-\vec{R}_i)\,\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}-\vec{R}_j)\,d\vec{r} \qquad \text{(II.5)}$$

$$H_{ij}^{\alpha_i \alpha_j} = \int \varphi_{\alpha_i}^{*}(\vec{r}-\vec{R}_i)\; V^{\alpha_i}(\vec{r}-\vec{R}_i)\,\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}-\vec{R}_j)\,d\vec{r} \qquad \text{(II.6)}$$

wobei die $\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}-\vec{R}_i)$ die Legierungspartner abhängigen atomaren Wellenfunktionen beschreiben (α_i = A,B) , und die Mitnahme von S_{ij} noch die Verwendung nicht orthogonaler Wellenfunktionen einschließt /16/ . Bei Orthogonalität wäre $S_{ij} = 0$. In der TBA werden nur 2-Zentrenintegrale der Form $\langle i \mid V_i \mid j \rangle$ berücksichtigt; Formen von $\langle i \mid V_j \mid i \rangle$ und 3-Zentrenintegrale $\langle i \mid V_j \mid k \rangle$ werden vernachlässigt. Die atomaren Orbitalenergien ε_{α_i} sind als Diagonalelemente von (II.6) gegeben und haben jeweils die atomaren Energien ε_A oder ε_B .

Die Isotropie einer Flüssigkeit als Ausdruck der strukturellen Unordnung bewirkt, daß das Überlappintegral H_{ij} nur vom Betrag des Abstandes beider sites abhängig wird. Es gilt also

$$H^{\alpha_i \alpha_j}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = H^{\alpha_i \alpha_j}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \qquad \text{(II.7)}$$

II.2 Konfigurations- und Legierungsmittelung

Beschreibt man physikalische Größen eines strukturell und energetisch ungeordneten Systems von N Atomen mit Einteilchen-Eigenschaften werden diese Größen von der Konfiguration der N Atome abhängen. Eine Größe G hat damit die funktionale Form

$$G = G(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_N) \qquad \text{(II.8)}$$

Um nun makroskopische Aussagen über diese Größe G machen zu

können, muß G über alle möglichen Konfigurationen gemittelt werden. Unter der Annahme, daß alle N Atome gleichartig sind, beschreibt die N-Teilchenverteilungsfunktion /17/

$$P_N(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_N)\, d\vec{R}_1 \ldots\ldots d\vec{R}_N \qquad \text{(II.9)}$$

die Wahrscheinlichkeit in diesem System, jeweils ein Teilchen bei $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \ldots\ldots \vec{R}_N$ innerhalb der Volumina $d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \ldots\ldots d\vec{R}_N$ zu finden. Die makroskopisch relevante Größe von G ist damit der Mittelwert

$$\langle G \rangle = \int G(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_N)\, P_N(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_N) \prod_{i=1}^{N} d\vec{R}_i \qquad \text{(II.10)}$$

Es ist in dieser Arbeit notwendig sogenannte einge - schränkte Mittelwerte /17/ zu definieren. Die Verteilungsfunktion für deren Berechnung ist gegeben durch

$$P_N(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_N) = P_m(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_m) \cdot P_{N-m}(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_m / \vec{R}_{m+1} \ldots\ldots \vec{R}_N) \qquad \text{(II.11)}$$

wobei die Verteilungsfunktion

$$P_{N-m}(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_m / \vec{R}_{m+1} \ldots\ldots \vec{R}_N) \qquad \text{(II.12)}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte angibt, die restlichen (N-m) Teilchen bei jeweils an den Orten $\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_m$ festgehaltenen Teilchen in den Volumina $d\vec{R}_{m+1}\, d\vec{R}_{m+2} \ldots\ldots d\vec{R}_N$ zu finden. Der eingeschränkte Mittelwert definiert sich damit zu

$$\langle G \rangle_{1 \ldots\ldots m} = \int G(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_N)\, P_{N-m}(\vec{R}_1 \ldots\ldots \vec{R}_m / \vec{R}_{m+1} \ldots \vec{R}_N) \prod_{j=m+1}^{N} d\vec{R}_j \qquad \text{(II.13)}$$

wobei die Indizes an der Klammer $\langle \ldots\ldots \rangle_{1 \ldots\ldots m}$ jeweils die von der Mittelung ausgeschlossenen sites 1....m indizieren.

Die N-Teilchenverteilungsfunktion kann nun mit der N-Teilchen-Korrelationsfunktion verknüpft werden über /19/

$$P_N(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N) = n^N \cdot g_N(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N) \qquad (II.14)$$

mit $n = N/\Omega$ als Teilchendichte. Im weiteren wird in dieser Arbeit nur mehr mit Korrelationsfunktionen gearbeitet. Da die N-Teilchen-Korrelationsfunktion analytisch nicht berechenbar ist, ist man auf Näherungen angewiesen.

In dieser Arbeit wird nun $g_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2 \ldots \vec{R}_N)$ immer in Paar-Korrelationsfunktionen $g_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ entkoppelt werden, wobei im wesentlichen drei Entkopplungsschemata verwendet werden.

1. Die Chain-Entkopplung /19/ :

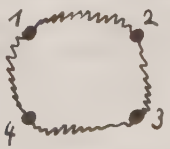
Es gilt

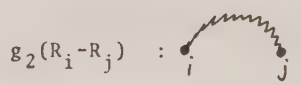
$$g_N(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N) = g_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2)\, g_2(\vec{R}_2, \vec{R}_3) \ldots \ldots g_2(\vec{R}_{N-1}, \vec{R}_N)\, g_2(\vec{R}_N, \vec{R}_1) \qquad (II.15)$$

wobei schon die Annahme der Isotropie eines ungeordneten Systems verwendet wurde, wodurch die Paar-Korrelationsfunktion $g_2(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ nur mehr von Abstand der beiden sites abhängt, d.h.

$$g_2(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = g_2(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \qquad (II.16)$$

Hat man z.B. vier sites kann man die Entkopplung diagrammatisch darstellen als





(II.17)

Es werden also immer nur aufeinanderfolgende Nachbarn mit korreliert.

Die Paar-Korrelationsfunktion $g_2(R)$ hat eine wichtige physikalische Eigenschaft /11/ . Sie beschreibt die

Wahrscheinlichkeit, bei $\vec{R}$ ein Teilchen zu finden, wenn sich ein anderes im Ursprung $\vec{R} = 0$ befindet. Paarkorrelationsfunktionen haben die in Abb.II.1 skizzierte typische Form.

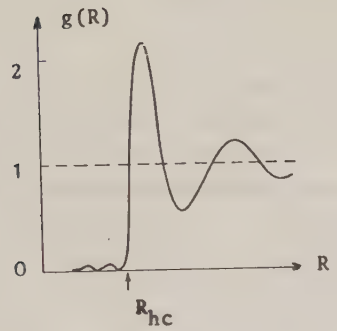


Abb. II.1 . Darstellung der Paarkorrelationsfunktion in Abhängigkeit des Abstandes R . R_{hc} bezeichnet den Hard-core-Radius

Man sieht daß g(R) erst ab einem gewissen Abstand R_{hc} von Null verschieden ist, wobei die Bezeichung R_{hc} den Hard-core-Abstand zweier Atome bezeichnet, der in der Literatur als Hard-core-Radius bezeichnet wird. Das Verschwinden von g(R) für $R < R_{hc}$ drückt die geometrische Unmöglichkeit der Anwesenheit zweier Teilchen an einem Ort aus, wodurch die Existenz eines "excluded volume" garantiert wird.

2. Die random Verteilung /17/ .

Im Bereich $R \gg R_{hc}$ sieht man aus Abb.II.1 , daß $g(R) \longrightarrow 1$ geht. Das bedeutet die Abnahme der Korrelationen zwischen zwei Teilchen mit großem Abstand. Erweitert man nun die Forderung der Unkorreliertheit auch für $R < R_{hc}$, erhält man

die random Verteilung mit

$$g(R) = 1 \qquad R \geq 0 \tag{II.18}$$

wodurch für die N-Teilchenkorrelationsfunktion bei Normierung auf 1 gilt /17/

$$P_N(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N) = \left(\frac{1}{\Omega}\right)^N \tag{II.19}$$

3. Die Kirkwood - Entkopplung

Diese Näherung ist die bestmögliche Paarentkopplung der N-Teilchenkorrelationsfunktion mit

$$g_N(R_1 \ldots R_N) = \prod_{i \neq j}^{N} g_2(R_i - R_j) \tag{II.20}$$

Die Korrelation von vier sites kann man nun wieder diagrammatisch darstellen als

(II.21)

Im Vergleich zur Chain-Entkopplung sieht man, daß zwischen allen vier sites ein excluded volume existiert, während bei der Chain-Entkopplung dieser Effekt zwischen den sites 1,3 und 2,4 nicht garantiert ist , (II.17) .

Zur numerischen Behandlung dieser Entkopplungen wird es notwendig sein, Näherungen für die Form der Paar-Korrelationsfunktion $g_2(R)$ zu verwenden.

1. random liquid /20/, Abb.II.2

Abb. II.2

2. Hard-core liquid /21/ , Abb. II.3

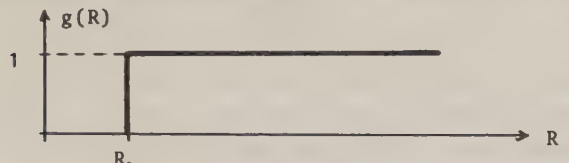


Abb. II.3

Diese Form gewährleistet schon den excluded volume Effekt. Weiters kann man noch den Packungsanteil η eines Systems definieren, als Verhältnis des von den Teilchen ausgefüllten Volumens zum Gesamtvolumen Ω . Man erhält

$$\eta = \frac{N \Omega_{Atom}}{\Omega} = n \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_{hc}}{2} \right)^3 \qquad \text{(II.22)}$$

wobei als Teilchenradius $R_{hc}/2$ angenommen wurde.

3. Modified-hard-core liquid /21/ , Abb. II.4

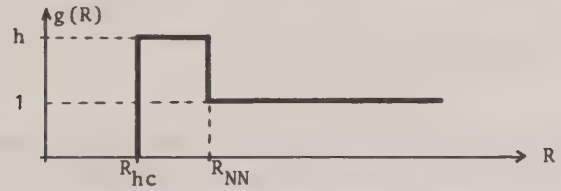


Abb. II.4

Diese Modellfunktion hat nun schon die wesentlichen Charakteristika einer realistischen Paar-Korrelationsfunktion g(R), Abb. II.1 . Neben dem Hard-core-Radius R_{hc} kann man noch einen weiteren Radius R_{NN} angeben, in den die Anzahl der nächsten Nachbarn Z eingeht und der mit der radialen Verteilungsfunktion $4\pi R^2 g(R)$ zusammenhängt über

$$z = n \int_{R_{NN}}^{R_{hc}} 4\pi g(R) R^2 \, dR \qquad g(R) = h \qquad \text{(II.23)}$$

Die Kugelschale zwischen R_{hc} und R_{NN} enthält damit gerade die Z nächsten Nachbarn.

Um eine Stufe komplizierter wird die Mittelung über eine flüssige Legierung mit N verschiedenen Teilchen α_i . Die N-Teilchenverteilungsfunktion ist dann gegeben als /7/

$$P_N\left(\vec{R}_1^{\alpha_1}, \vec{R}_2^{\alpha_2} \ldots\ldots\ldots \vec{R}_N^{\alpha_N}\right) \qquad \text{(II.24)}$$

wobei die α_i die Atomsorten indizieren.

In dieser Arbeit werden nur flüssige binäre Legierungen A_xB_{1-x} behandelt. Die Paarverteilungsfunktion zweier Atome α,β ist gegeben mit

$$P_2\left(\vec{R}_i^{\alpha}, \vec{R}_j^{\beta}\right) = \frac{c_\alpha c_\beta}{\Omega^2}\, g^{\alpha\beta}(R_i - R_j) \qquad \text{(II.25)}$$

wobei $c_\mu = n_\mu/n$ die Konzentrationen der Atome μ beschreiben, wobei noch $c_\alpha + c_\beta = 1$ gelten muß . Die Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilung ein Atom β im Abstand R vom Atom α im Ursprung zu finden ist damit

$$P_\alpha = g^{\alpha\beta}(R)\, n\, c_\beta \qquad \text{(II.26)}$$

Die Entkopplungsschemata der N-Teilchenkorrelationsfunktion werden auch bei der Mittelung einer binären Legierung verwendet.

II.3 Die Greensfunktion einer binären ungeordneten Legierung A_xB_{1-x}

Die lokale Greensfunktion eines Systems mit rein struktureller Unordnung kann allgemein geschrieben werden in der Form

$$G_{ii} = \frac{1}{E - \varepsilon_i - \Delta_i} \tag{II.27}$$

wobei die lokale Selbstenergie Δ_i gegeben ist durch die Watson-Reihe /22,4/

$$\Delta_i = \sum_{j \neq i} H_{ij} G^{\,i}_{jj} H_{ji} + \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq j,i}} H_{ij} G^{\,i}_{jj} H_{jk} G^{\,ij}_{kk} H_{ki} + \sum_{\substack{i \neq j \\ k \neq j,i \\ \ell \neq k,j,i}} H_{ij} G^{\,i}_{jj} H_{jk} G^{\,ij}_{kk} H_{k\ell} G^{\,ijk}_{\ell\ell} H_{\ell i} + \cdots\cdots \tag{II.28}$$

Die Greensfunktionen in dieser Entwicklung sind wiederum gegeben mit

$$G^{k\ell\ldots n}_{jj} = \frac{1}{E - \varepsilon_j - \Delta_j^{\,k\ell\ldots n}} \tag{II.29}$$

wobei die hochgestellten Indizes k,l, ...n von der Summation ausgeschlossen sind. Die Selbstenergie $\Delta_i^{\,jkl..n}$ der allgemeinen Greensfunktion in (II.29) ist wieder durch eine äquivalente Entwicklung nach (II.28) gegeben, z.B.

$$\Delta_j^{\,i} = \sum_{\substack{k \neq j,i \\ j \neq i}} H_{jk} G^{\,ij}_{kk} H_{kj} + \sum_{\substack{k \neq j,i \\ j \neq i \\ \ell \neq k,j,i}} H_{jk} G^{\,ij}_{kk} H_{k\ell} G^{\,ijk}_{\ell\ell} H_{\ell j} + \cdots\cdots \tag{II.30}$$

Die physikalische Interpretation dieser Selbstenergien besteht darin, daß man die Möglichkeiten aufsummiert, von einem site i ausgehend über alle anderen sites wieder zum site i zu gelangen.

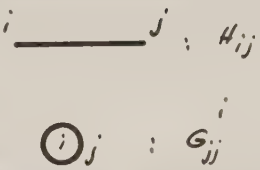
Man kann nun diagrammatisch diese Beiträge leicht deuten.

Der erste Beitrag zur Selbstenergie Δ_i in (II.28)

$$\sum_{j \neq i} H_{ij} G^{i}_{jj} H_{ji} \tag{II.31}$$

kann representiert werden mit dem Diagramm

mit



(II.32)

Die Bedeutung dieses Diagramms ist damit : H_{ij} beschreibt den Hopp vom site i zum site j , G^{i}_{jj} beschreibt dann den Beitrag aller möglichen Reisen von j über alle anderen sites wieder zu j zurück, ohne jedoch den site i zu beinhalten, und H_{ji} beschreibt wieder den Hopp zurück nach i .

Die lokale Greensfunktion

$$G_{ii} = G_{ii}(\vec{R}_1, \ldots \vec{R}_N ; E) = \frac{1}{E - \varepsilon_i - \Delta_i} \tag{II.33}$$

ist damit von allen anderen Atomorten $\vec{R}_j$ abhängig. Die physikalisch interessante Größe ist dann die konfigurations- und Legierungs gemittelte Greensfunktion

$$\langle G_{ii} \rangle_c = \left\langle \frac{1}{E - \varepsilon_i - \Delta_i} \right\rangle_c \tag{II.34}$$

Die Idee der single-site-Näherung ist es nun, ein Teilchen beim site i exakt zu behandeln, während über die Umgebung der (N-1) Teilchen gemittelt. Die Selbstenergie Δ_i ist aber noch vom site i abhängig und die Orbitalenergie ε_i soll exakt berücksichtigt werden. Man kann daher die den site i ausschließende Mittelung sofort über die Selbstenergie Δ_i selbst ausführen, wobei man erhält

$$\langle G_{ii} \rangle_i = \frac{1}{E - \varepsilon_i - \langle \Delta_i \rangle_i} \tag{II.35}$$

Aus (II.28) sieht man, daß die Selbstenergie $\langle \Delta_i \rangle_i$ von der Orbitalenergie ε_i unabhängig ist, weil ja nur Hopps zu sites

aufsummiert wurden, die i nicht enthielten. Die gemittelte Selbstenergie $\langle \Delta_i \rangle_i$ wird nun mittels der eingeschränkten Verteilungsfunktion

$$P(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N) = P(\vec{R}_i)\, P(\vec{R}_i / \vec{R}_1, \vec{R}_2 \ldots \vec{R}_N) \qquad \text{(II.36)}$$

berechnet zu

$$\langle \Delta_i \rangle_i = \int P(\vec{R}_i / \vec{R}_1, \vec{R}_2 \ldots \vec{R}_N)\ \Delta_i \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} d\vec{R}_j \qquad \text{(II.37)}$$

Erweitert man die single-site-Näherung auf alle sites, erhält man

$$\langle \Delta_i \rangle_i = \Big\langle \sum_{j \neq i} H_{ij} \langle G_{jj}^{i} \rangle_j H_{ji} + \qquad \text{(II.38)}$$

$$+ \sum_{k \neq j \neq i} H_{ij} \langle G_{jj}^{i} \rangle_j H_{jk} \langle G_{kk}^{ij} \rangle_k H_{ki} + \ldots \Big\rangle_c$$

mit

$$\langle G_{jj}^{i} \rangle_j = \frac{1}{E - \varepsilon_j - \langle \Delta_j^{i} \rangle_j}$$

$$\langle G_{kk}^{ij} \rangle_k = \frac{1}{E - \varepsilon_k - \langle \Delta_k^{ij} \rangle_k} \qquad \text{usw.} \qquad \text{(II.39)}$$

Die hochgestellten Indizes bei den Selbstenergien $\langle \Delta_k^{ij} \rangle_k$ kennzeichnen die von der Mittelung ausgeschlossenen sites. Für hohe Dichten wird es daher zulässig sein zu setzen

$$\langle \Delta_i \rangle_i = \langle \Delta_j^{i} \rangle_j = \langle \Delta_k^{ij} \rangle_k = \ldots\ldots = \Sigma(E) \qquad \text{(II.40)}$$

Das bedeutet also anhand von (II.28,30), daß sich die Selbstenergien $\langle \Delta_i \rangle_i$, $\langle \Delta_j^{i} \rangle_j$ nun nicht mehr unterscheiden, weil in $\langle \Delta_j^{i} \rangle_j$ auch über j gemittelt wurde. Damit wurde in (II.30) durch G_k^{ij} auch Hopps von k nach j berücksichtigt, was aber bei hohen Dichten nur einen Beitrag der Ordnung $1/N$ liefert. Damit erhält man als lokale Selbstenergie $\Sigma(E)$

$$\Sigma(E) = \Big\langle \sum_{j \neq i} H_{ij} \langle G_{ii} \rangle_i H_{ji} + \sum_{\substack{k \neq j,i \\ j \neq i}} H_{ij} \langle G_{ii} \rangle_i H_{jk} \langle G_{ii} \rangle_i H_{ki} + \ldots\ldots \Big\rangle_i \qquad \text{(II.41)}$$

Die lokale Greensfunktion ist damit gegeben als

$$\langle G_{ii} \rangle_i = \frac{1}{E - \varepsilon_i - \langle \Delta_i \rangle_i} = \frac{1}{E - \varepsilon_i - \Sigma(E)} \qquad \text{(II.42)}$$

Das ist die selbstkonsistente single-site-Näherung (SSSA) für die Selbstenergie von Movaghar et al. /6,7/ .

Für eine binäre ungeordnete Legierung A_xB_{1-x} mit dem Hamiltonoperator aus (II. 3) ist die gemittelte Selbstenergie eines am site i vorhandenen Atoms A in Anhang A ausgerechnet. Die Korrelationen wurden im Rahmen der Chain-Näherung behandelt. Die Selbstenergie ist mit (A.18) gegeben als

$$\underline{\langle \Delta_i^A \rangle_i = \Sigma_A(E)} = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \; \frac{1}{\det(E - n\mathbf{A})} \cdot$$

$$\Big[c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} + c_A G_A \big(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\big)^2 - n \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} \det \mathbf{A} \Big] +$$

$$+ \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \Big[c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} H_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} H_{\vec{k}}^{BA} -$$

$$- c_A G_A \big(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\big)^2 - c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} \Big] \qquad \text{(II.43)}$$

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} = \int H_{ij}^{AB} g_{ij}^{AB} e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} \, d\vec{R}_{ij} \qquad \text{(II.44)}$$

mit

$$H_{\vec{k}}^{AB} = \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \quad (g_{ij}^{AB} = 1) \qquad \text{(II.45)}$$

$$H_{ij}^{AB} = H^{AB}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \qquad \text{(II.46)}$$

$$g_{ij}^{AB} = g^{AB}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \qquad \text{(II.47)}$$

$$G_\alpha = \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha - \Sigma_\alpha(E)} \qquad \alpha = A, B \qquad \text{(II.48)}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \\ c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \end{pmatrix} \qquad \text{(II.49)}$$

Aus $\Sigma_A(E)$ in (II.43) sieht man, daß die Selbstenergie von der Atomsorte A abhängt. Sie Selbstenergie $\Sigma_B(E)$ erhält man aus $\Sigma_A(E)$ einfach durch Vertauschung der Legierungsindizes $A \leftrightarrow B$.

Die nun konfigurations- und Legierungs gemittelte Greensfunktion ist gegeben mit /7/

$$\langle G_{ii} \rangle_{A_x B_{1-x}} = \sum_{\alpha = A,B} c_\alpha G_\alpha$$

$$= \frac{c_A}{E - \varepsilon_A - \Sigma_A(E)} + \frac{c_B}{E - \varepsilon_B - \Sigma_B(E)}$$

(II.50)

II.4 Die elektronische Zustandsdichte

Die lokale Greensfunktion hat als wichtige physikalische Anwendung die Berechnung der Zustandsdichte N(E)

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} Im \langle G_{ii} \rangle \qquad (II.51)$$

wobei N(E) innerhalb der SSSA und der Ein-Teilchen-TBA die Anzahl der Zustände pro Spinrichtung,Energieintervall und pro Teilchen beschreibt. Ausgehend von der gemittelten Greensfunktion für eine binäre Legierung (II.43) soll hier der Grenzfall eines ungeordneten monovalenten Systems (dotierte Halbleiter, flüssiges Metall) behandelt werden. Weiters sollen die Einflüsse verschiedener Korrelationsentkopplungen der N-Teilchen-Korrelationsfunktion von

a. Matsubara-Toyozawa (MT) als random Näherung /20/
b. Ishida-Yonezawa (IY) als Chain-Näherung /21/
c. Movaghar-Miller (MM) als verbesserte Korrelationsentkopplung in Richtung auf die Kirkwood-Entkopplung /7,8/

diskutiert werden.

Als Modellfunktionen für die Paarkorrelationsfunktion werden die Modelle von § II.2 verwendet.

II.4.1. Die elektronische Zustandsdichte von strukturell ungeordneten Systemen

Die Aussagen der Theorie über die Zustandsdichte in der TBA können auf Störbänder von dotierten Halbleitern und auf d-Bänder von Übergangsmetallen angewendet werden.

Das Problem der elek. Zustandsdichte in Verbindung mit der Störstellenleitfähigkeit dotierter Halbleiter (Ge:Sb, ...) wurde zuerst von Matsubara-Toyozawa behandelt /20/ . Die TBA kann auf das Störstellenproblem dotierter Halbleiter angewendet werden, wenn man Halbleiter mit hoher Störstellenkonzentration ($N_D \sim 10^{17} - 10^{18}$ /cm^3) betrachtet, wobei der elektronische Transport vom Störband getragen wird /23/ . Abb. II.5 zeigt eine grob schematische Darstellung der Zustandsdichte dotierter Halb - leiter.

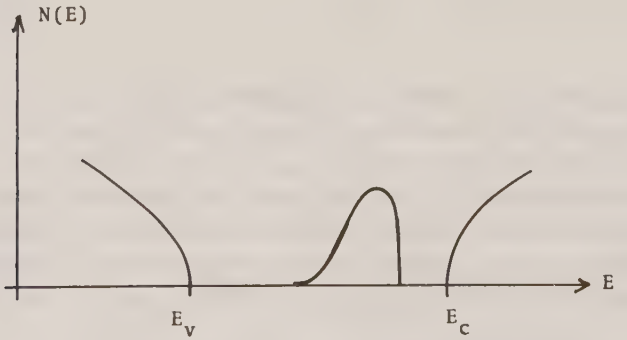


Abb. II. 5 Schematische Darstellung der Zustandsdichte dotierter Halbleiter

Durch Einbau von Donatoren hat sich vor der unteren Kante des Leitungsbandes E_c eine Störband ausgebildet, das sich durch Wechselwirkung der diskreten Energieniveaus der Störstellen untereinander gebildet hat. Die möglichen Energieniveaus einer Störstelle kann man äquivalnet zum Wasserstoffproblem behandeln und man erhält

$$E_n = - \frac{e^2 \alpha}{2 \varkappa_0} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad \text{(II.52)}$$

mit e als Elementarladung, α^{-1} als effektiven Bohrradius, $\varkappa_0$ als Dielektrizitätskonstante des Wirts-Halbleiters. Die Ionisierungsenergie der Störstelle ist gegeben mit

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2 \alpha}{2 \varkappa_0} \qquad \text{(II.53)}$$

Der Grundzustand hat damit als Orbitalenergie $E_1 = -\varepsilon_0$, wenn E_c als Nullpunkt der Energieskala gewählt wird. Betrachet man z.B. Ge:Sb , erhält man als Ionisierungsenergie $\sim$ 0.0096 eV /24/. Der erste angeregte Zustand der Sb-Störstelle wäre dann

$$E_2 = - \varepsilon_0 / 4 \simeq - 0.0024 \text{ eV}$$

Im Temperaturbereich $T < 10$ K wäre damit die thermische Energie $kT \sim 0.00086$ eV , womit der Energiezustand E_2 kaum besetzt sein wird. Wählt man die Störstellenkonzentration N_D noch so, daß das Störstellenband nicht merklich mit dem Leitungsband überlappt ($N_D \sim 10^{17} - 10^{18}$ /cm^3) , hat man ein System realisiert, deren Energieniveaus ungeordnet an verschiedenen sites lokalisiert sind, und durch deren Wechselwirkung sich ein Störband ausbildet. Die Bandbreite dieses Störbandes wird eine Funktion der Donator - konzentration sein, wobei für hohe Konzentrationen das Störband ins Leitungsband eintauchen wird. Dieses System kann nun innerhalb der TBA behandelt werden. Um das System noch weiter zu vereinfachen, betrachten wir noch unkompensierte Halbleiter. Für geringe Dotierung ($\sim 10^{16}$ /cm^3) ist Kompensation notwendig, da ja durch Anwesenheit dieser Akzeptorniveaus Donatoren entleert werden können und so durch Tunneln von anderen Donatoren wieder aufgefüllt werden, womit der Transport vom Störband getragen wird. Starke Kompensation würde aber den Transport wiederum einschränken, da ja durch zusätzliche Schaffung der Akzeptorniveaus Ladungsträger aus dem Störband abgezogen werden und sich die Wahrscheinlichkeit von Streuungen erhöht.

Für hochdotierte Halbleiter könnte man durch Kompensation das Ferminiveau aus dem Leitungsband wieder ins Störband absenken.

Der Hamiltonoperator für dieses eben beschriebene System der Störstellen in der TBA ist damit äquivalent zu (II.3) gegeben mit $S_{ij} = 0$ /20/ zu

$$H = \sum_{i \neq j} H_{ij} \, c_i^+ c_j \qquad \text{(II.54)}$$

wobei durch Annahme des nichtkompensierten Halbleiters die Diagonalelemente H_{ii} die Orbitalenergien ε_0 beschreiben und als Nullpunkt gewählt werden. Bei Kompensation müßten die Akzeptorzentren in den Diagonalelementen H_{ii} berücksichtigt werden ; die H_{ii} wären damit nicht mehr alle gleich . MT haben nun die lokale Greensfunktion zur Berechnung der elek. Zustandsdichte durch diagrammatische Aufsummation erhalten. Die Konfigurationsmittelung wurde über die random Verteilung durchgeführt. Movaghar et al. haben nun gezeigt, daß nicht nur der MT-Zugang sondern alle anderen bisher bekannten single-site Näherungen zur elek. Zustandsdichte mit der Watson-Reihe berechnet werden können /6,7/ . Die Übereinstimmung erhält man durch äquivalente Wahl der Korrelations - Entkopplungen. Die Selbstenergie für ein strukturell ungeordnetes System erhält man als Grenzfall aus der Selbstenergie für binäre Legierungen (A.18) mit folgenden Annahmen

$$\begin{aligned} &c_B = 0 \qquad c_A = 1 \\ &g(R) = 1 \qquad \Rightarrow \qquad \tilde{H}_{\vec{k}} = H_{\vec{k}} \\ &\det \mathbf{A} = 0 \\ &\varepsilon_A = \varepsilon_0 = 0 \end{aligned} \qquad \text{(II.55)}$$

Damit erhält man als lokale Greensfunktion

$$G_0 = \frac{1}{E - \Sigma(E)} \qquad \text{(II.56)}$$

mit der Selbstenergie

$$\Sigma(E) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \, \frac{H_{\vec{k}}^2}{E - n H_{\vec{k}} - \Sigma(E)} \qquad \text{(II.57)}$$

Damit hat man zwei Gleichungen zur selbstkonsistenten Berechnung der lokalen Greensfunktion G_o . Dieses Ergebnis ist dem von MT äquivalent, hat aber den Vorteil eines klareren analytischen und physikalischen Zugangs /7/ .

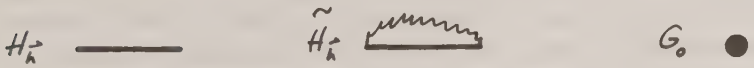
Ishida-Yonezawa (IY) haben das Matsubara-Ergebnis erweitert, indem sie das Korrelationsproblem zur Berechnung der lokalen Greensfunktion G_o in der Chain-Näherung behandelt haben /21/ . Die Berechnung der Greensfunktion von IY war der von MT äquivalent. Die Selbstenergie und die lokale Greensfunktion G_o kann nun wieder aus Anhang A abgeleitet werden, wenn man wieder folgende Annahmen macht :

$$c_B = 0 \qquad c_A = 1$$
$$\tilde{H}_{\vec{k}} = \int H(R)\, g(R)\, e^{-i\vec{k}\vec{R}}\, d\vec{R}$$
$$H_{\vec{k}} = \tilde{H}_{\vec{k}} \quad [\, g(R) = 1 \,]$$
$$\det \mathbf{A} = 0 \qquad \text{(II.58)}$$

Man erhält damit als Selbstenergie $\Sigma(E)$

$$\Sigma(E) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\; \frac{\tilde{H}_{\vec{k}}^2}{E - n\tilde{H}_{\vec{k}} - \Sigma(E)} + \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\; \frac{\tilde{H}_{\vec{k}} H_{\vec{k}} - \tilde{H}_{\vec{k}}^2}{E - \Sigma(E)} \qquad \text{(II.59)}$$

Vergleicht man das MT- und IY-Ergebnis für die Selbstenergie, erkennt man die Wichtigkeit der notwendigen Einführung von Korrelationen. Stellt man nun (II.57) und (II.59) diagrammatisch dar mit



(II.60)

erhält für die Selbstenergien Σ_{MT} und Σ_{IY}

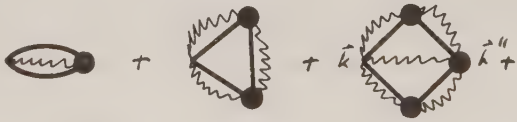
Σ_{MT} : (II.61)

Σ_{IY} : (II.62)

Aus der Darstellung von Σ_{IY} sieht man, daß die Kirkwood-Näherung als beste Paarentkopplung nur bis zum 2.Beitrag realisiert ist. Der 4-site-Beitrag in der Kirkwood-Näherung wäre gegeben mit

(II.63)

und ist analytisch und numerisch nicht mehr ausrechenbar. Ein weiterer Schritt in Richtung auf die Kirkwood-Näherung gelingt durch Verwendung der MM-Entkopplung der N-Teilchen-Korrelationsfunktion . In diagrammatischer Schreibweise ist die Selbstenergie Σ_{MM} gegeben durch

Σ_{MM} :  (II.64)

wobei die analytische Form gegeben ist durch

$$\Sigma_{MM}(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, H_{\vec{k}}\, S_{\vec{k}} \qquad \text{(II.65)}$$

$$S_{\vec{k}} = \frac{n \tilde{H}_{\vec{k}}}{E - \Sigma(E)} + \frac{n}{(2\pi)^3} \int \frac{\tilde{H}_{\vec{k}'}\, g(\vec{k}-\vec{k}')\, S_{\vec{k}'}}{E - \Sigma(E)}\, d\vec{k}'$$

Betrachtet man z.B. den 4-site-Beitrag in Σ_{MM}, sieht man, daß durch den Einbau der Korrelation zwischen $\vec{k},\vec{k}''$ ein zusätzlicher excluded volume berücksichtigt wurde, der für alle Terme höherer Ordnung realisiert ist. Die Selbstenergie Σ_{MM} ist damit im Rahmen der single-site-Näherungen die bestmögliche Näherung zur Selbstenergie, wenn man die Korrelationen in der Paar-Entkopplung behandelt.

II.4.2 Numerische Ergebnisse im Rahmen der s-Band-TBA

Um nun numerische Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, Aussagen über die Orbitalwellenfunktion $\varphi_i(\vec{r})$ und die Potentiale $V(\vec{r} - \vec{R}_i)$ zu machen. Basierend auf Matsubara-Toyozawa wählen wir für die Orbitale s-Funktionen

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}\, e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_i|} \tag{II.66}$$

mit α^{-1} als effektiven Bohr-Radius, und für die Potentiale die durch die Dielektrizitätskonstante ε_0 des Wirtshalbleiters abgeschirmten Coulombpotentiale der Form

$$V(\vec{r} - \vec{R}_i) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_i|} \tag{II.67}$$

Das Matrixelement H_{ij} im Hamiltonoperator (II.54) ergibt dann

$$\begin{aligned} H_{ij} &= -\int d\vec{r}\, \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \frac{e^2}{\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_i|} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \\ &= -V_0 (1 + \alpha R_{ij}) e^{-\alpha R_{ij}} \end{aligned} \tag{II.68}$$

Die Fouriertransformierte (FT) von H_{ij} ist gegeben mit

$$\widetilde{H}_{\vec{k}} = \int H_{ij}\, g(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \tag{II.69}$$

wobei man durch Wahl der Modelle für g(R) jeweils das MT- oder IY-Überlapp-Matrixelement erhält. Die Berechnung von $\widetilde{H}_{\vec{k}}$ legt es nun nahe zu folgenden dimensionslosen Größen überzugehen :

Energie	$\omega = E / V_0$	(II.70)
Dichte	$\rho = 32\pi\alpha^{-3} n$	(II.71)
Hard-core-Radius	$\sigma_{hc} = R_{hc}\, \alpha$	(II.72)
Wellenzahlvektor	$\vec{k}$ $\quad t = k/\alpha$	(II.73)
Packungsanteil	$\eta = \frac{\rho \sigma_{hc}^3}{192}$	(II.74)

Damit erhält man als Überlapp-Matrixelement in der FT

$$\tilde{H}_{\alpha t} = -\frac{4\pi V_0}{\alpha^3}\cdot\frac{e^{-\sigma_{hc}}}{(1+t^2)^3}\left[\cos\sigma_{hc}t\,(A_1 t^4 + A_2 t^2 + A_3) + \sin\sigma_{hc}t\,(A_4 t^3 + A_5 t + A_6/t)\right] \quad \text{(II.75)}$$

mit den Konstanten

$$A_1 = \sigma_{hc}^2 + \sigma_{hc} \qquad A_4 = \sigma_{hc}^2 - \sigma_{hc} - 1$$

$$A_2 = 2\sigma_{hc}^2 + 6\sigma_{hc} \qquad A_5 = 2\sigma_{hc}^2 + 2\sigma_{hc} - 6$$

$$A_3 = \sigma_{hc}^2 + 5\sigma_{hc} + 8 \qquad A_6 = \sigma_{hc}^2 + 3\sigma_{hc} + 3$$

und (II.76)

$$V_0 = 2\varepsilon_0 \quad \text{(II.77)}$$

wobei die Ionisierungsenergie ε_0 gegeben ist durch

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2\alpha}{2\varkappa_0} \quad \text{(II.78)}$$

MT haben mit dieser Theorie dotierte Halbleiter beschrieben. Ge:Sb hat als Ionisierungsenergie den experimentellen Wert von $\varepsilon_0 = 0.0096$ eV , womit man als effektiven Bohrradius $\alpha_{Sb}^{-1} \sim 50$ Å erhält. Si:P ergibt bei einer Ionisierungsenergie von 0.044 eV ein $\alpha_P^{-1} \sim 14$ Å . Der betrachtete Dichtebereich p ist in der Tabelle 1 dargestellt

Tabelle 1

	ε_0 [eV]	α^{-1} [Å]	p
Ge:Sb	0.0096	50	> 1
Si:P	0.044	14	> 1

Ishida-Yonezawa wollten nun d-Bänder von Übergangsmetallen beschreiben, und erhielten als effektiven Bohrradius

$$\alpha^{-1} \sim 0.3\ \text{Å}$$

Damit war die Größenordnung der Dichte p gegeben mit $p \lesssim 1$, bei einer metallischen Dichte von $\sim 10^{22}/\text{cm}^3$.

Im Grenzfall der MT-Näherung erhält man mit

$$g(R_{ij}) = 1 \qquad R_{hc} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma_{hc} = 0$$

aus (II.75) als Überlappintegral in der FT

$$H_{dd} = - \frac{32\pi V_0 \alpha^{-3}}{(1+t^2)^3} \tag{II.79}$$

Die numerische Auswertung für die Selbstenergie ergibt damit die elektronische Zustandsdichte zu

$$N_{NN}(\omega) = - \frac{1}{\pi} \, Im \langle G_{NN}(\omega) \rangle \tag{II.80}$$

mit

$$G_{NN}(\omega) = \frac{1}{\omega - \Sigma(\omega)} \tag{II.81}$$

wobei der Index **NN** die Näherungen der Autoren MT, IY oder MM indiziert. Weiters gilt

$$G_{NN}(E) = \frac{1}{V_0} G_{NN}(\omega) \tag{II.82}$$

wodurch die Zustandsdichte $N_{NN}(w)$ die Zahl der Zustände einer Spinrichtung pro Energieintervall Δw und Teilchen N zählt. Da wir durch die Annahme einer Einteilchen-TBA impliziet angenommen haben, daß nur ein Zustand pro Atom vorhanden ist, gilt als Summenregel für die Zustandsdichte $N_A(w)$

$$\int_{\Delta B} N_{NN}(\omega) \, d\omega = 1 \tag{II.83}$$

wobei über die Bandbreite ΔB aufsummiert wird.

Cyrot-Lackmann und Gaspard /23,25/ haben nun die elektronische Zustandsdichte eines Ein-Elektron Bandes in der TBA numerisch berechnet und den in Abb. II.6 qualitativ dargestellten Verlauf der Zustandsdichte erhalten. Die Zustandsdichte hat ihr Maximum in der Umgebung der Orbitalenergie und auslaufende tails an beiden Flanken. Für geringe Teilchendichte schrumpft die Zustandsdichte auf die Form einer δ-Funktion um die Orbitalenergie

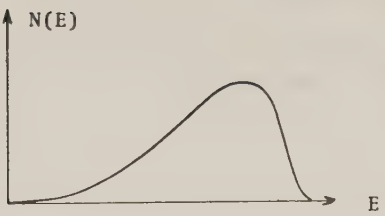


Abb. II.6 Zustandsdichte nach Cyrot-Lackmann/Gaspard /23,25/

zusammen. Im Rahmen der SSSA kann man verstehen, warum die Zustandsdichte auf beiden Seiten beschränkt sein muß. Die unwahrscheinlichste Situation in einem random System ist die, daß man alle Teilchen an einem site findet. Der Überlapp sei als gleich angenommen, und man erhält als Energie $E_{max} = E + V_o$ .Unter der Annahme eines Clusters von N Teilchen mit der Orbitalenergie E_o und gleichem Überlapp V für beliebige sites erhält man als Energieeigenwerte den (N-1)-fach entarteten Eigenwert $E = E_o+V$ und den nicht - entarteten Eigenwert $E = E_o-(N-1)V$. Man sieht daraus, wiederum die Beschränktheit der Zustandsdichte bis zu einer maximalen Energie und für den niederenergetischen tail bei $E_{min} = E_o-(N-1)V$. Je mehr sites N das Cluster enthält und je größer der Überlapp V ist, desto asymmetrischer wird die Form der Zustandsdichte ausfallen. In den tails wird die SSSA keine gute Näherung sein, weil ja schon 2-site-Cluster in der lokalen Greensfunktion nicht mehr enthalten sind /20/ . Da aber die uns hier interessierenden Effekte von der Zustandsdichte in der Bandmitte dominiert werden (Lage des Ferminiveaus bei Kompensation K=O , Limes T = O) wird die SSSA trotzdem als gute Näherung zu gebrauchen sein.

Die numerischen Ergebnisse zur elektronischen Zustandsdichte für die MT- und IY- Näherung sollen nun einander gegenübergestellt werden. Da mit der in § II.3 beschriebenen Theorie der lokalen Greensfunktion die Näherungen von MT und IY enthalten sind, kann man die Ergebnisse mit dem selben Programm berechnen, wobei man nur die Modelle von g(r) zu ändern braucht (random : σ_{hc}=O, hard core : σ_{hc} O , modified hard core : σ_{hc} O , h=2) . Abb. II.7 zeigt nun die Zustandsdichten bei einer Dichte von p=0.2 für die MT- und IY- Näherung. Die MT-Zustandsdichte hat eine

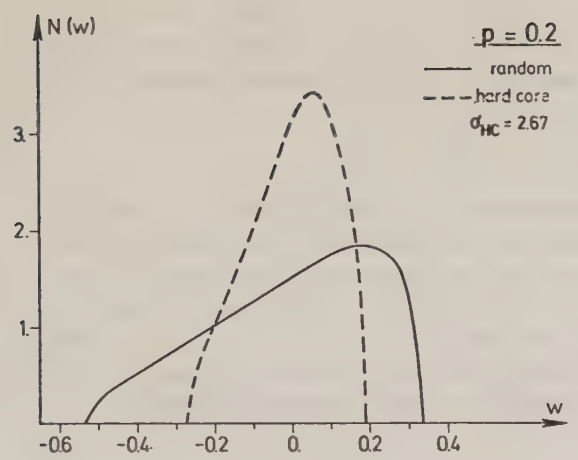


Abb. II.7. Zustandsdichten in der MT- und IY-Näherung bei einer Dichte p=0.2

deutlich größere Bandbreite als die Hard-core-Zustandsdichte in der IY-Näherung. Den Unterschied sieht man aus Abb. II.8 , in der die verwendeten Modelle für g(R) dargestellt sind. Betrachtet man das Überlapp-Matrixelement $\tilde{H}(R)$ aus (II.68)

$$\tilde{H}(R) = -V_0 (1+\alpha R) e^{-\alpha R} g(R) \qquad \text{(II.84)}$$

sieht man, daß in der MT-Näherung der Limes $R \to 0$ enthalten ist, während in der IY-Näherung durch den Einbau der Hard-core-Korrelation der minimale Abstand zweier sites durch den Hard-core-Radius selbst limitiert ist, wodurch $H_{ij}^{MT}(R=0) > H_{ij}^{IY}(R_{hc})$ gilt.

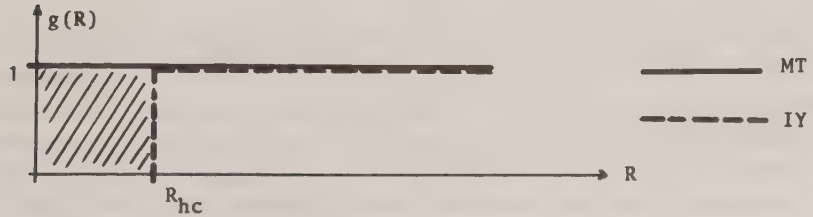


Abb. II.8 Darstellung der Modelle für g(R) in der MT- und IY-Näherung

Damit gilt auch für die Bandkanten der Zustandsdichten $w_{max}^{MT} > w_{max}^{IY}$ und $w_{min}^{MT} < w_{min}^{IY}$. Für beide Zustandsdichten muß außerdem die Summenregel (II.83) gelten, wodurch für die Zustandsdichten um die Orbitalenergie w=0 gilt

$$N^{IY}(\omega=0) > N^{MT}(\omega=0)$$

Die Form der Zustandsdichten in bezug auf die Orbitalenergie w=0 wurde durch den Einbau der Korrelationen symmetrischer, da durch Einführung der Hard-core-Korrelation der mögliche maximale Überlapp verringert und damit auch die Wahrscheinlichkeit eingeschränkt wurde, auf sehr engem Raum Cluster mit vielen sites zu bilden. Die Verbesserung der MM-Entkopplung gegenüber der IY-Näherung sieht man im Vergleich der Zustandsdichten in Abb. II.9 .

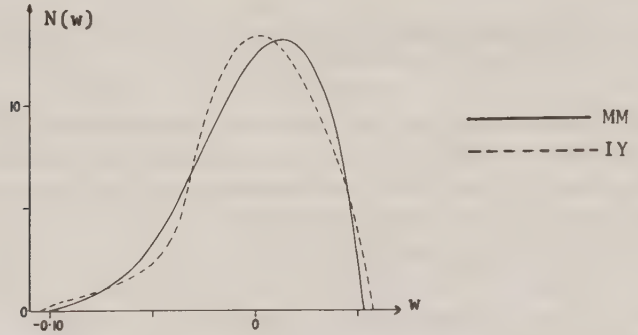


Abb. II.9 Zustandsdichten in der MM- und IY-Entkopplung. Hard-core-Modell für g(R) , Dichte p=0.5 und Hard-core-Radius σ_{hc}=5.6 /7/ .

Die Korrelation wurde im Hard-core-Modell berücksichtigt. Man sieht, daß die MM-Entkopplung die Zustandsdichten um die Orbitalenergie symmetrischer macht, wobei auch die tails gegenüber der IY-Näherung verschoben werden. Im wesentlichen verschiebt sich die Zustandsdichte zu niederen Energien bei gleichbleibender Bandbreite. Die Methode zur Berechnung der Zustandsdichte von IY enthält außerdem noch eine Inkonsistenz, da die selbstkonsistenten Gleichungen zur Berechnung der Zustandsdichte bei w=0 einen Verzweigungsschnitt haben. Aus

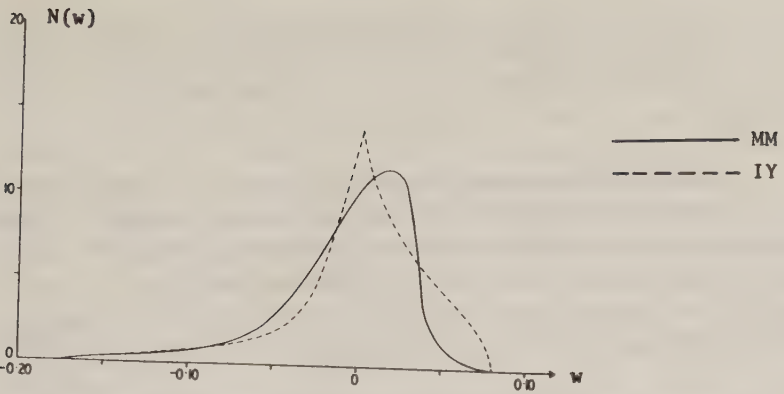


Abb. II.10 Zustandsdichten in der MM- und IY-Entkopplung. Modified-hard-core-Modell für g(R) , Dichte p=0.5 Hard-core-Radius σ_{hc}=5.6 /7/ .

Abb. II.10 sieht man, daß sich diese Inkonsistenz in einem unphysikalischen Peak in der Zustandsdichte bei w=0 äußert. Diese Analytizitätseigenschaft weist der Zugang über die Watson-Reihe nicht auf.

Der Unterschied der IY- und MM-Entkopplung ist aus einem Vergleich äquivalenter Diagramme in der Selbstenergie ersichtlich. An Hand der 4-site-Beiträge er

kennt man, daß die "sites" 1,3 und 2,4 in der IY-Näherung zusammenfallen können, während in der MM-Entkopplung das Zusammenfallen von 1,3 ausgeschlossen ist. Der Beitrag einer Überlagerung der "sites" 2,4 wird daher geringer sein,,als in der IY-Näherung, da hier die sites 1,2,3 die Kirkwood-Korrelation aufweisen. Die Zustandsdichte der MM-Entkopplung erhält damit auch in der oberen Bandregion einen auslaufenden tail.

Die Ergebnisse der Zustandsdichte mit der MM-Entkopplung stimmen gut mit dem computersimulierten Rechnungen von Gaspard-Cyrot-Lackmann / 23/ überein.

II.4.3 Die elektronische Zustandsdichte einer binären Legierung A_xB_{1-x}

Die elektronische Zustandsdichte einer binären Legierung kann nun numerisch äquivalent berechnet werden. In Anhang A wurde die gemittelte Selbstenergie eines mit dem Atom A besetzten sites berechnet. Man erhielt damit in der IY-Entkopplung

$$\Sigma_A(E) = \frac{n}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\,\frac{1}{\det(\boldsymbol{E}-n\boldsymbol{A})}\cdot \tag{II.85}$$
$$\left[c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB}\tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} + c_A G_A\left(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\right)^2 - n\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\det\boldsymbol{A}\right]$$
$$+\frac{n}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\left[c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}H_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB}H_{\vec{k}}^{BA} - c_A G_A\left(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\right)^2 - c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB}\tilde{H}_{\vec{k}}^{BA}\right]$$

mit

$$G_\alpha = \frac{1}{E-\varepsilon_\alpha-\Sigma_\alpha(E)} \qquad \alpha = A,B \tag{II.86}$$

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \\ c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB}\end{pmatrix} \tag{II.87}$$

$$\left.\begin{aligned}\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} &= \int H^{\alpha\beta}(\vec{R})\,g^{\alpha\beta}(\vec{R})\,e^{-i\vec{k}\vec{R}}\,d\vec{R}\\ H_{\vec{k}}^{\alpha\beta} &= \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta}\quad (g^{\alpha\beta}=1)\end{aligned}\right\}\ \alpha,\beta = A,B \tag{II.88}$$

Die Selbstenergie $\Sigma_B(E)$ erhält man durch Vertauschen der Legierungsindizes $A \hookrightarrow B$. Die gemittelte Greensfunktion ist damit gegeben zu

$$\langle G_{ii}\rangle = \sum_\alpha c_\alpha G_\alpha$$
$$= \frac{c_A}{E-\varepsilon_A-\Sigma_A(E)} + \frac{c_B}{E-\varepsilon_B-\Sigma_B(E)} \tag{II.89}$$

Die selbstkonsistente Berechnung von $\langle G_{ii}\rangle$ besteht damit in der Lösung zweier ineinander verschachtelter selbstkonsistenter Gleichungen für Σ_A , Σ_B und G_A, G_B .

Damit kann man nun im allgemeinen die Zustandsdichten binärer flüssiger Legierungen innerhalb der TBA berechnen, wobei als Korrelations-Entkopplung die Chain-Näherung gewählt wurde. Damit bleibt dann noch die Wahl einer möglichst realistischen Modell - funktion für g(R) offen (§ II.2) . Weiters kann diese gemittelte Greensfunktion auch noch zur Beschreibung anderer 2-Niveau-Systeme verwendet werden (Kap. III.4) .

Die numerische Berechnung der Legierungszustandsdichte erfordert wieder Annahmen über die Wellenfunktion, Korrelationsmodelle und Potentiale. Die Berechnung der nun Legierungspartner abhängigen Überlappintegrale erfolgt unter Annahme von s-Wellenfunktionen. Man erhält damit

$$\varphi_\mu(\vec{r}-\vec{R}_i) = \sqrt{\frac{\alpha_\mu^3}{\pi}}\, e^{-\alpha_\mu |\vec{r}-\vec{R}_i|} \qquad \mu = A,B \tag{II.90}$$

$$H^{\alpha\beta}(R_{ij}) = -\int \varphi_\alpha^*(\vec{r}-\vec{R}_i)\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}_i|}\varphi_\beta(\vec{r}-\vec{R}_j)\,d\vec{r} \tag{II.91}$$

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \int H^{\alpha\beta}(R_{ij})\, g^{\alpha\beta}(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \tag{II.92}$$

Damit hängt das Überlappintegral von den effektiven Bohrradien α_i^{-1} (i=A,B), der Paarkorrelation $g^{\alpha\beta}(R)$ und der Stärke des Potentials $V(r-R_i)$ ab.

Unter Berücksichtigung der Hard-core-Näherung gilt damit

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \int_{R_{hc}^{\alpha}} H^{\alpha\beta}(R_{ij})\cdot 1\cdot e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \tag{II.93}$$

mit der Konvention, daß der 1.Index α in $H_k^{\alpha\beta}$ und $g^{\alpha\beta}$ immer die Atomsorte am Ursprung $R_{ij}=0$ indiziert. Es gilt damit

$$H_{\vec{k}}^{\mu\mu} = \int_{R_{hc}^{\mu}} H^{\mu\mu}(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \qquad \mu = A,B \tag{II.94}$$

Zur numerischen Vereinfachung setzt man noch

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} = \tilde{a}\,\tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \qquad H_{\vec{k}}^{AA} = a\, H_{\vec{k}}^{BB} \tag{II.95}$$

Aus der analytischen Form für $H_{at}^{\mu\nu}$ (μ,ν=A,B) aus (II.75) gilt

$$a = \frac{\alpha_B^2}{\alpha_A^2} \tag{II.96}$$

$$\tilde{a} = a \cdot \frac{e^{-\sigma_{A,hc}} \left(\sigma_{A,hc}^3 + 4\sigma_{A,hc}^2 + 8\sigma_{A,hc} + 8 \right)}{e^{-\sigma_{B,hc}} \left(\sigma_{B,hc}^3 + 4\sigma_{B,hc}^2 + 8\sigma_{B,hc} + 8 \right)} \qquad \text{(II.97)}$$

wobei gilt

$$\begin{aligned} a &> \tilde{a} \quad \text{wenn} \quad \sigma_{A,hc} > \sigma_{B,hc} \\ a &< \tilde{a} \quad \text{wenn} \quad \sigma_{A,hc} < \sigma_{B,hc} \end{aligned} \qquad \text{(II.98)}$$

Zur weiteren Vereinfachung setzt man noch /7/

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} = \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} = \sqrt{\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB}} \qquad \text{(II.99)}$$

wodurch gilt

$$\det(\mathbf{E} - n\mathbf{A}) = 1 - n\left(c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \right)$$

Damit ist die Selbstenergie $\Sigma_A(E)$ gegeben durch

$$\Sigma_A(E) = \frac{n^2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \, \frac{\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} \left(c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \right)^2}{1 - n\left(c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \right)}$$

$$+ \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} H_{\vec{k}}^{AA} c_A G_A + c_B G_B \sqrt{\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} H_{\vec{k}}^{AA} \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} H_{\vec{k}}^{BB}} \right) \qquad \text{(II.100)}$$

Verwendet man nun (II.95) erhält man für $\Sigma_A(E)$ und $\Sigma_B(E)$

$$\Sigma_A(E) = \frac{n^2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \, \frac{\left(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\right)^3 \left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{\tilde{a}} \right)^2}{1 - n \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} \left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{\tilde{a}} \right)} \qquad \text{(II.101)}$$

$$+ \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \, \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} H_{\vec{k}}^{AA} \left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{\sqrt{\tilde{a} a}} \right)$$

$$\Sigma_B(E) = \frac{n^2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \cdot \frac{1}{\tilde{a}} \, \frac{\left(\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\right)^3 \left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{\tilde{a}} \right)^2}{1 - n \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} \left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{\tilde{a}} \right)}$$

$$+ \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \, \frac{1}{\sqrt{\tilde{a} a}} \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} H_{\vec{k}}^{AA} \left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{\sqrt{\tilde{a} a}} \right)$$

Als ersten Grenzfall betrachten wir die random Näherung :

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\alpha} = H_{\vec{k}}^{\alpha\alpha} \qquad \alpha = A, B \quad \Rightarrow \quad \tilde{a} = a \qquad \text{(II.102)}$$

Damit folgt aus (II.101)

$$\Sigma_A(E) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \frac{H_{\vec{k}}^{AA}\left(c_A G_A H_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B H_{\vec{k}}^{BB}\right)}{1 - n\left(c_A G_A H_{\vec{k}}^{AA} + c_B G_B H_{\vec{k}}^{BB}\right)}$$

$$\Sigma_B(E) = \frac{\Sigma_A(E)}{a} \qquad \text{(II.103)}$$

Die lokale Greensfunktion ist damit gegeben als

$$\langle G_{ii} \rangle = \frac{c_A}{E - \varepsilon_A - \Sigma_A(E)} + \frac{c_B}{E - \varepsilon_B - \frac{\Sigma_A(E)}{a}} \qquad \text{(II.104)}$$

Der 2. Grenzfall sei die Hard-core-Näherung mit $\tilde{a} = a$ ($\sigma_{A,hc} = \sigma_{B,hc}$)

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} = a\, \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \qquad H_{\vec{k}}^{AA} = a\, H_{\vec{k}}^{BB} \qquad \text{(II.105)}$$

Die Selbstenergien sind damit gegeben mit

$$\Sigma_A = \frac{n^2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} \frac{\left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{a}\right)^2}{1 - n\, \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{a}\right)} + \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} H_{\vec{k}}^{AA}\left(c_A G_A + \frac{c_B G_B}{a}\right)$$

$$\Sigma_B(E) = \Sigma_A / a \qquad \text{(II.106)}$$

Die numerischen Ergebnisse der random- und Hard-core-Näherung wurden wieder unter Annahme eines s-Bandes berechnet, wobei noch der Energieunterschied beider Orbitalenergien durch

$$\delta = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{V_o} \qquad \text{(II.107)}$$

berücksichtigt wird. Abb. II.11 zeigt die elektronische Zustands - dichte in Abhängigkeit von der Konzentration c_A bei konstanter Orbitalseperation $\delta = 0.5$ und bei einer Dichte $p = 0.35$ und unter der Annahme gleicher Überlappin tegrale durch $\tilde{a} = 1$. Man

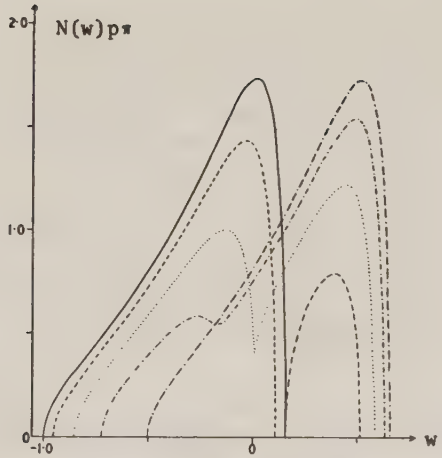


Abb. II.11 Zustandsdichte einer binären Legierung in Abhängigkeit von der Energie w bei δ=0.5 und einer Dichte p=0.35 und Variation von c_A /7/

sieht, daß für $c_A = 0$ und $c_A = 1$ der Fall des ungeordneten monovalenten Systems realisiert wird, wobei die Orbitalenergien dann jeweils bei $w = \pm 0.25$ liegen. Die Zwischenwerte für c_A produzieren in der Zustandsdichte eine deutliche 2-Peak-Struktur. Im Limes $p \longrightarrow 0$ würde man wieder 2 um die Orbitalenergien zentrierte δ-Funktionen erhalten. Aus der Kurve für $c_A = 0.8$ (– – – – –) sieht man einen tiefen Einschnitt in der Zustandsdichte. Es wird daher möglich sein, für bestimmte Werte von δ und c_A zwei voneinander getrennte Bänder mit einem Gap zu erhalten. Dadurch könnte in der Leitfähigkeit ein Metall-Nichtmetall- Übergang beschrieben werden, sofern das Ferminiveau in dieses Gap zu liegen kommt (Kap. III.4). Abb. II.12 zeigt nun die Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Orbitalseperation δ. Man sieht wiederum das Auftreten der Zwei-Peak-Strukturen, wobei durch Vergrößerung der Orbitalseperation δ der Einschnitt in der Bandmitte immer drastischer wird.

Berücksichtigt man nun noch Legierungspartner abhängige Überlappintegrale, die ja bei Legierungen sicher die realistischeren sind, kann man als erste Näherung $\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}$ und $\tilde{H}_{\vec{k}}^{BB}$ durch einen numerischen Faktor mit einander verknüpfen. Abb. II.13 zeigt nun die Zustandsdichte in Abhängigkeit von c_A bei einer Orbital - seperation δ=0.5 , Dichte p =0.35 und $\tilde{a}$=1.2.

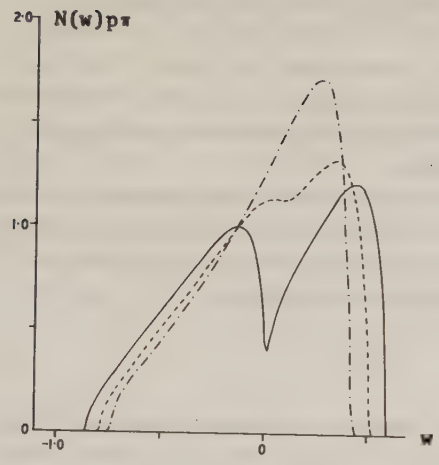


Abb. II.12 Zustandsdichten einer binären Legierung bei der Dichte p=0.35 und konstanter Konzentration c_A=0.5 bei Variation der Orbitalseperation δ /7/

Man sieht, daß die relativ geringe Änderung des Überlapps von 20 % die Form der Zustandsdichte beträchtlich ändert, die nun nicht mehr vernachlässigbar ist.

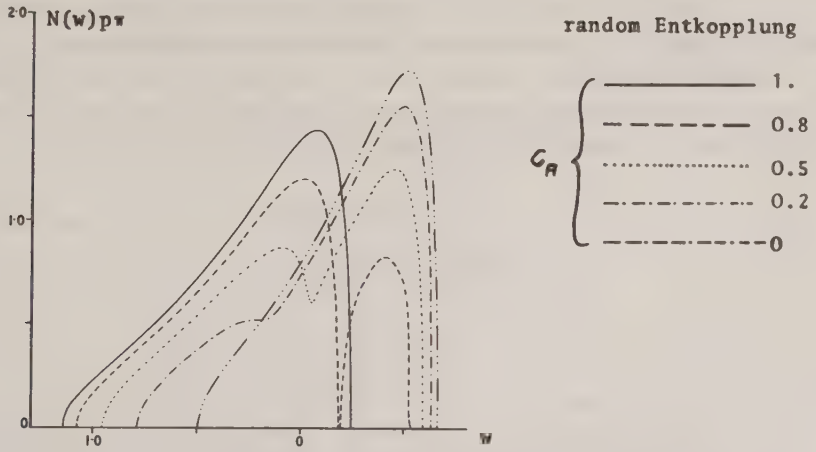


Abb. II.13 Zustandsdichten einer binären Legierung mit Legierungspartner abhängigem Überlapp mit $\tilde{a}$=1.2, Dichte p=0.35, δ=0.5 bei Variation der Konzentration c_A /7/

Man hat damit die Möglichkeit, Zustandsdichten simulieren zu können, die im Rahmen der einfachen Annahmen und des TBA-Modell das System annähernd beschreiben, wobei man Zwei-Peak-Strukturen wie in den Abb.II. 10-12 durch die Variation der Orbitalseperation δ , der Hard-core-Radien und damit Legierungspartner abhängiger Überlappintegrale anpassen könnte.

Die Berücksichtigung Legierungspartner abhängiger Überlappintegrale in analytischer Form (und nicht nur durch den Faktor $\tilde{a}$ oder a) wäre analytisch und numerisch aufwendiger. Man hätte damit im Hard-core-Modell zu berechnen

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \int_{R_{\alpha,hc}}^{\infty} H^{\alpha\beta}(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij}$$

wiederum mit der Konvention, daß der 1. Legierungsindex in $H^{\alpha\beta}(R_{ij})$ das Atom am Ursprung $R_{ij}=0$ indiziert. Die numerische Auswertung soll an anderer Stelle durchgeführt werden, da die Berechnung der Selbstenergien $\Sigma_A(E)$, $\Sigma_B(E)$ durch die verschiedenen effektiven Bohrradien α_i^{-1} (i=A,B) auch verschiedene Dichten p_i mit sich bringen würden. Die Überlappintegrale $\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta}$ müßten dadurch neu berechnet werden, wobei das gesamte Problem auf eine Dichte p (p_A oder p_B) bezogen werden müßte. Der numerische Aufwand steigt außerdem, da nun die Selbstenergien $\Sigma_A(E)$ und $\Sigma_B(E)$ durch selbstkonsistente Gleichungen in einander verschachtelt wären.

Die Verwendung der einfachen Annahmen in diesem Kapitel zur Berechnung der elektronischen Zustandsdichte ungeordneter monovalenter Systeme und binärer Legierungen gestattete das Modell zu testen. Die Übereinstimmung mit den simulierten Ergebnissen von Gaspard/Cyrot-Lackmann rechtfertigte diese Vorgehensweise .

III. DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT UNGEORDNETER SYSTEME

In diesem Kapitel wird die statische elektrische Leitfähigkeit ungeordneter Systeme behandelt, wobei zwei verschiedene Zugänge diskutiert werden, der Kubo-Formalismus und die Momentenmethode. Mit der Kubo-Formel wird die elek. Leitfähigkeit von dotierten Halbleitern und Metalldämpfen behandelt, wobei der Grenzfall $T = 0$ gewählt wurde. Mit der Momentenmethode wird die elek. Leitfähigkeit im Hochtemperaturbereich diskutiert. Für beide Zugänge wird das System wieder innerhalb der TBA beschrieben.

III.1 Die elektrische Leitfähigkeit im Kubo-Formalismus

Kubo /26/ hat allgemein gezeigt, daß im Rahmen der Linear-response-Theorie alle Antwortfunktionen sich aus den zeitlichen Fluktuationen der ungestörten physikalischen Größen berechnen lassen. Kubo geht von einem durch den Hamiltonoperator H beschriebenen System aus, das durch die zeitabhängige Störung

$$H'(t) = -A \cdot F(t) \tag{III.1}$$

gestört werden soll. Man berechnet dann die zeitliche Änderung $\Delta B(t)$ einer physikalischen Größe B als Antwort auf diese Störung. Damit gilt

$$\Delta B(t) = \int_{-\infty}^{t} \phi_{BA}(t-t') F(t') \, dt' \tag{III.2}$$

mit $\phi_{BA}(t-t')$ als Antwortfunktion zu

$$\phi_{BA}(t) = \frac{1}{i\hbar} Tr[\rho, A] B(t) - \int_0^{\beta} Tr \, \rho \dot{A}(-i\hbar\lambda) B(t) \, d\lambda \tag{III.3}$$

wobei ρ der statistische Operator des ungestörten Systems und $\beta = 1/kT$ sind. Betrachtet man nun als adiabatische Störung auf ein System das elektrische Feld, ergibt sich der Störoperator zu

$$H'(t) = -\sum_i e\vec{r}_i \cdot E(t) \qquad \text{(III.4)}$$

mit e als Elementarladung und $\vec{r}_i$ als Ortsvektor eines Teilchens im System. Die Antwort der Stromdichte $\vec{j}_\mu$ in μ-Richtung, wenn das elektrische Feld in ν-Richtung anliegt, zur Zeit $t=0$ ergibt aus (III.) mit

$$A \rightarrow -\sum_i e x_{i\nu} \qquad B \Rightarrow j_\mu = -\frac{1}{\Omega}\sum_j e\dot{x}_{j\mu} \qquad \text{(III.5)}$$

als Antwortfunktion

$$\phi_{\mu\nu}(t) = \int_0^\beta Tr\left[\rho_1 \sum_i e\dot{x}_{i\nu}(-i\hbar\lambda)\right]\frac{1}{\Omega}\sum_j e\dot{x}_{j\mu}$$

$$= \frac{1}{\Omega}\int_0^\beta \left\langle J_\nu(-i\hbar\lambda)\, J_\mu(t)\right\rangle d\lambda \qquad \text{(III.6)}$$

mit der Definition von $J_\mu = \sum_i e\dot{x}_{i\mu}$ als Stromoperator in μ-Richtung, wobei die Zeitabhängigkeit der Stromoperatoren im Heisenberg-Bild beschrieben wird. Die Antwortfunktion als Reaktion auf ein elektrisches Feld ist die elektrische Leitfähigkeit, womit unter Berücksichtigung der adiabatischen Störung und der Fourierdarstellung gilt

$$\sigma(\omega) = \lim_{s\to 0_+}\int_0^\infty dt\; e^{-i\omega t - st}\cdot\frac{1}{\Omega}\int_0^\beta d\lambda \left\langle \vec{J}(-i\hbar\lambda)\,\vec{J}(t)\right\rangle \qquad \text{(III.7)}$$

Mit $\omega \rightarrow 0$ erhält man dann die statische elek. Leitfähigkeit pro Einheitsvolumen ($\Omega = 1\ cm^3$) zu

$$\sigma = \sigma(\omega=0) = \lim_{s\to 0_+}\int_0^\infty e^{-st}dt\int_0^\beta d\lambda \left\langle \vec{J}(-i\hbar\lambda)\,\vec{J}(t)\right\rangle \qquad \text{(III.8)}$$

Die beiden letzten Ausdrücke werden allgemein als Kubo-Formeln bezeichnet /26/ . Die elek. Leitfähigkeit als makroskopische Größe hängt damit mit dem quantenmechanischen Erwartungswert von $\vec{J}(-i\hbar\lambda)\cdot\vec{J}(t)$ zusammen, der als Strom-Strom-Korrelationsfunktion gedeutet wird, in die nun mikroskopische Eigenschaften eingehen.

III.2 Die Matsubara-Toyozawa Näherung

Um die Kubo-Formel ausrechnen zu können, muß man Annahmen über das System machen, um den Stromoperator $\vec{J}$ zu erhalten. Es soll hier als erstes die Störstellenleitfähigkeit dotierter Halb - leiter (Ge:Sb, Si:P, ...) behandelt werden.

Ob man dieses System innerhalb der TBA beschreiben kann, muß anhand der experimentellen Situation entschieden werden. Fritsche /24/ stellt die experimentellen Ergebnisse folgendermaßen dar. Die Störbandleitung beruht auf der Tatsache, daß die Elektronen in n-leitenden Halbleitern eine endliche Wahrscheinlichkeit besitzen, von einem Donator zu einem unbesetzten zu tunneln, wobei der Transport bei tiefen Temperaturen ohne Aktivierung über das Leitungsband vor sich geht. Für geringe Donatordichten wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander so groß sein, daß die Elektronen nur auf leere sites hoppen können. Für niedere Dotierung muß man daher durch Kompensation leere Donatorstellen schaffen, um den Transport zu ermöglichen. Für hohe Dotierung wird die Coulombabstoßung unter den Elektronen abgeschirmt, wodurch zum Transport nun nicht mehr die kompensierenden Akzeptoren notwendig sind (diese Coulombstoßung wird in § III.4 berücksichtigt) . Während für Ge:Sb ($T < 10$ K) mit geringer Dotierung ($N_D < 8.10^{15}$ cm^{-3}) Kompensieren mit Kupfer (Kompensationsgrad $K \sim 30$ %) den Widerstand um ca. zwei Größenordnungen absinken läßt, stieg der Widerstand für Proben mit $N_D > 2.10^{17}$ cm^{-3} um ca. 30 % , da hier durch den Einbau von Akzeptorstellen Ladungsträger aus dem Störband abgezogen werden und noch zusätzlich Streuzentren geschaffen wurden, die den Widerstand steigen liessen. Die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten R_H zeigt ebenfalls verschiedenes Verhalten in Abhängigkeit von der Störstellenkonzentration N_D . Die Verhältnisse sind in Abb. III.1 skizziert. Für niederes $N_D \sim 10^{15}$cm^{-3} zeigt die Hallkurve ein scharfes Maximum bei $T \sim 4$ K , wobei das Ansteigen von R_H (Abnahme der Ladungsträger) für $T > 4$ K durch das Ausfrieren des Leitungsbandes und die Abnahme von R_H (Zunahme der Ladungsträger) für $T < 4$ K durch das Auffüllen des Störbandes zustande kommt. Für hohes $N_D \sim 10^{17}$cm^{-3} ist die Hall-Konstante für $T < 10$ K praktisch temperaturunabhängig. Damit bewegen sich die Elektronen in einem Störband, und die Temperaturabnahme hat nur den Effekt, daß der Transport schließlich nur mehr von den Elektronen in unmittelbarer

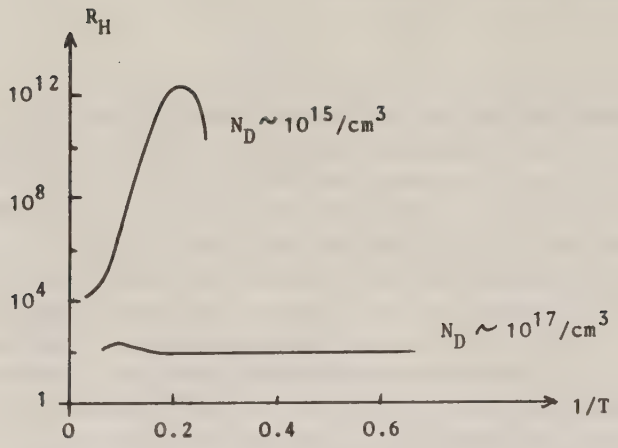


Abb. III.1 Skizzierte Abhängigkeit der Hallkonstanten R_H von der Temperatur bei Ge:Sb /24/ .

Nähe der Fermienergie getragen wird. Mit dem Auftreten der Störbandleitung im Bereich hoher Dotierung ($N_D \gtrsim 10^{17} cm^{-3}$) , die nun nicht mehr an die Anwesenheit von Akzeptoren gebunden war, war es nun formal leicht, dieses System in der TBA zu beschreiben.

Matsubara-Toyozawa /20/ haben nun ausgehend von der Kubo-Formel (III.) die Störbandleitung in der TBA beschrieben.

Der Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i \neq j} H_{ij} c_i^{\dagger} c_j \qquad \text{(III.9)}$$

beschrieb damit ein System von Ladungsträgern, die vom site i zum site j hoppen konnten. Der Einfluß des Leitungsbandes und der angeregten Zustände konnte in diesem Dichtebereich und im Limes T=0 und Kompensation K=0 vernachlässigt werden.

Definiert man den im Heisenberg-Bild beschriebenen Stromoperator $\vec{J}$ über dessen Bewegungsgleichung

$$\vec{J} = -e \sum_{n=1}^{N_D} \vec{v}_n = -e \sum_n \dot{\vec{R}}_n \qquad \text{(III.10)}$$

wobei der Index n über die Störstellen summiert und $\vec{v}_n$, $\vec{R}_n$ jeweils den Geschwindigkeitsvektor und den Ortsvektor beschreiben

erhält man als Stromoperator

$$\vec{J} = \frac{ie}{\hbar} \sum_{m \neq n} \vec{R}_m H_{mn} c_m^+ c_n \qquad \text{(III.11)}$$

mit $\vec{R}_{mn} = \vec{R}_m - \vec{R}_n$. Setzt man nun in die Kubo-Formel ein und berechnet die Mittelung über das thermische Gleichgewicht Tr ρ... erhält man schließlich unter Ausnutzung der Isotropie des Systems als statische elek. Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} \int dE \cdot F(E) \left(- \frac{df(E)}{dE} \right)_{T=0}$$

$$\sigma = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} F(E_F) \qquad \text{(III.12)}$$

$$F(E) = - \sum_{mn\ell k} \vec{R}_{mn} H_{mn} G_{n\ell}^{i}(E) \cdot \vec{R}_{\ell k} H_{\ell k} G_{km}^{i}(E)$$

wobei die Greensfunktionen als Matrixelemente definiert wurden zu

$$G_{n\ell}^{\pm}(E) = \langle 0 | c_m \frac{1}{E - H \pm i\varepsilon} c_n^+ | 0 \rangle \qquad \text{(III.13)}$$

$$G_{n\ell}^{i}(E) = \frac{i}{2\pi} \left[G_{n\ell}^{+}(E) - G_{n\ell}^{-}(E) \right] = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{n\ell}^{+}(E) \qquad \text{(III.14)}$$

Aus (III.12) sieht man, daß die stat. Leitfähigkeit noch von den einzelnen site-Positionen abhängt. Die makroskopisch wichtige Größe ist nun die konfigurationsgemittelte Leitfähigkeit

$$\langle \sigma \rangle_c = \int P_N(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N)\, \sigma(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N) \prod_{i=1}^{N} d\vec{R}_i \qquad \text{(III.15)}$$

wobei die Verteilungsfunktion $P_N(\vec{R}_1, \ldots \vec{R}_N)$ in § II.2 definiert wurde . Bevor die Konfigurationsmittelung durchgeführt wird, sollen die einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge in F(E) analysiert werden. Man trennt nun die 4-fach-Summe in F(E) in Beiträge auf, in denen die site-Indizes m,n,l,k sukzessive Ausschlußbedingungen unterliegen. Schreibt man nun für F(E)

$$F(E) = - F_4(E) - F_3(E) - F_2(E) \qquad \text{(III.16)}$$

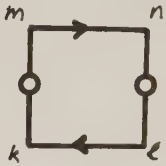
erhält man in diagrammatischer Schreibweise mit /20/

$\vec{R}_{mn} H_{mn}$ m ⟶ n G^{i}_{mn} m — n G^{i}_{mm} m

(III.17)

für die einzelnen Beiträge F_4, F_3 und F_2

$$\underline{F_4} = \sum_{m \neq n \neq \ell \neq k} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{n\ell} \cdot \vec{R}_{\ell k} H_{\ell k} G^{i}_{km}$$



(III.18)

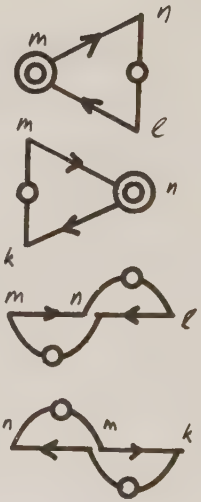
$$\underline{F_3} = F_3^{\,a} + F_3^{\,b} + F_3^{\,c} + F_3^{\,d}$$

$$F_3^{\,a} = \sum_{\substack{m \neq n \neq \ell \\ k = m}} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{n\ell} \cdot \vec{R}_{\ell m} H_{\ell m} G^{i}_{mm}$$

$$F_3^{\,b} = \sum_{\substack{m \neq n \neq k \\ \ell = n}} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{nn} \cdot \vec{R}_{nk} H_{nk} G^{i}_{km}$$

$$F_3^{\,c} = \sum_{\substack{m \neq n \neq \ell \\ k = n}} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{n\ell} \cdot \vec{R}_{\ell n} H_{\ell n} G^{i}_{nm}$$

$$F_3^{\,d} = \sum_{\substack{m \neq n \neq k \\ \ell = m}} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{nm} \cdot \vec{R}_{mk} H_{mk} G^{i}_{km}$$

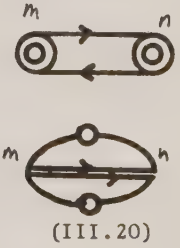


(III.19)

$$\underline{F_2} = F_2^{\,a} + F_2^{\,b}$$

$$F_2^{\,a} = \sum_{\substack{m \neq n \\ k = n,\ \ell = m}} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{nn} \cdot \vec{R}_{nm} H_{nm} G^{i}_{mm}$$

$$F_2^{\,b} = \sum_{\substack{m \neq n \\ k = n,\ \ell = m}} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{nm} \cdot \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{nm}$$



(III.20)

Die Mittelung über F(E) läuft nun darauf hinaus, Produkte nichtlokaler Greensfunktionen $\left(G_{ij}^{i}\, G_{kl}^{i}\right)$ zu mitteln. Movaghar /27/ hat mittels der Wardidentität gezeigt, wie man diese Produkte innerhalb der SSSA behandeln kann.

Sei $\mathcal{G}(z_1)$ der Greensche Operator

$$\mathcal{G}(z_1) = \frac{1}{z_1 - H} \qquad z_1 \in \mathcal{C} \tag{III.21}$$

dann gilt /28/

$$\langle \mathcal{G}(z_1)\, \mathcal{G}(z_2) \rangle_c = -\frac{1}{z_1 - z_2} \left[\langle \mathcal{G}(z_1) \rangle_c - \langle \mathcal{G}(z_2) \rangle_c \right] \tag{III.22}$$

Für $z_2 \longrightarrow z_1 = z$ erhält man, wenn man zu den Matrixelementen von $\mathcal{G}(z)$ übergeht

$$\sum_k \langle G_{ik}(z)\, G_{kj}(z) \rangle_c = -\frac{\partial}{\partial z} \langle G_{ij}(z) \rangle_c \tag{III.23}$$

Für $j \longrightarrow i$ erhält man

$$\sum_k \langle G_{ik}(z)\, G_{ki}(z) \rangle_c = -\frac{\partial}{\partial z} \langle G_{ii}(z) \rangle_c \tag{III.24}$$

Mit der lokalen Greensfunktion aus § II.4 gilt damit

$$\sum_k \langle G_{ik}(z)\, G_{ki}(z) \rangle_c = G_0^2 \left(1 - \frac{\partial \Sigma(z)}{\partial z}\right) \tag{III.25}$$

mit der MT-Selbstenergie

$$\Sigma(z) = n \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{H_{\vec{k}}^2}{z - n H_{\vec{k}} - \Sigma(z)} \tag{III.26}$$

erhält man weiters

$$\sum_k \langle G_{ik}(z)\, G_{ki}(z) \rangle_c = \frac{G_0^2(z)}{1 - \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{H_{\vec{k}}^2}{\left(z - n H_{\vec{k}} - \Sigma(z)\right)^2}} \tag{III.27}$$

In der MT-Näherung werden nun Greensfunktionsprodukte der Art $\langle G_{ij}^{i}\, G_{kl}^{i} \rangle_c$ immer als Produkt entkoppelt. Diese Näherung bedeutet also

$$\sum_k \langle G_{ik}(z)\, G_{ki}(z) \rangle_c = \sum_k \langle G_{ik} \rangle_c \cdot \langle G_{ki} \rangle_c \tag{III.28}$$

und mit Verwendung der Fouriertransformierten von Anhang C

$$G(\vec{k}) = \frac{G_0 H_{\vec{k}}}{z - n H_{\vec{k}} - \Sigma(z)} \qquad \text{(III.29)}$$

erhält man mit

$$\sum_k \langle G_{ik}(z)\, G_{ki}(z)\rangle_c = \langle G_{ii}\rangle^2 + \sum_{k\neq i} \langle G_{ik}(z)\rangle_c \cdot \langle G_{ki}(z)\rangle_c$$

$$= G_0^2(z)\left[1 + \frac{n}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, \frac{H_{\vec{k}}^2}{(z - n H_{\vec{k}} - \Sigma(z))^2}\right] \qquad \text{(III.30)}$$

Damit entspricht die MT-Entkopplung des Greensfunktions-Produktes nur der 1.Ordnung einer Entwicklung der Ward-Identität (III.27) /27/ .

Es sollen nun die Näherungen von Matsubara-Toyozawa und Ishida-Yonezawa einander gegenübergestellt werden. Dies ist in Tabelle 2 dargestellt

Tabelle 2

Anwendung auf	Störbandleitung Ge:Sb, Si:P	Übergangsmetalle Ni, ..
Näherungen :		
1. Wellenfunktion	s-Funktion	s-Funktion
2. eff. Bohrradius	$10 < a^{-1} < 60$ Å	$a^{-1} \sim 0.3$ Å
3. Teilchendichte/cm^3	Ge:Sb 10^{16} -10^{18} Si:P 10^{18} - 10^{20}	$\sim 10^{22}$
4. $p = .32\pi a^{-3} n$	> 1	$\lesssim 1$
5. $\langle G_{ij} G_{kl}\rangle_c$	$\langle G_{ij}\rangle_c \langle G_{kl}\rangle_c$	$\langle G_{ij}\rangle_c \langle G_{kL}\rangle_c$
6. Korrelation	random	chain
7. g(R)	1	hard-core modified-hard-core
8. Vernachlässigung von	F_2^b	F_2^b

Um die Näherungen von MT und IY einander gegenüberstellen zu können, soll zuerst die stat. elek. Leitfähigkeit in der IY-Näherung berechnet werden (die MT-Näherung erhält man daraus durch $g(R)=1$).

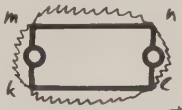
Die Konfigurationsmittelung von F(E) ergibt

$$\langle F(E)\rangle_{ch} = -\langle \mathcal{F}_4 + \mathcal{F}_3 + \mathcal{F}_2 \rangle_{ch} \qquad \text{(III.31)}$$

Verwendet man für die Paar-Korrelationsfunktion $g(R_{mn})$ das Diagramm

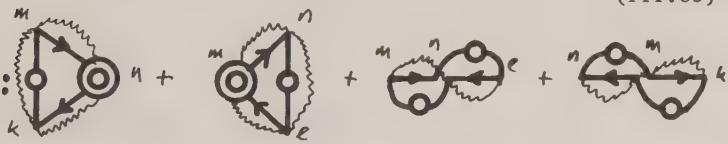
g_{mn} : (III.32)

erhält man mit der Abkürzung für die Integrationsvariablen $d\vec{R}_m d\vec{R}_n d\vec{R}_l d\vec{R}_k = d\vec{R}_{mnlk}$ für die Beiträge F_4 , F_3 und F_2

$\langle \mathcal{F}_4 \rangle_{ch}$: 

$$= n^4 \int d\vec{R}_{mnek}\, \vec{R}_{mn}\, \tilde{H}_{mn} \langle G^{i}_{ne}\rangle_{ch} \cdot \vec{R}_{ek}\, \tilde{H}_{ek} \langle G^{i}_{km}\rangle_{ch}$$

$$= -\frac{n^4}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right]^2 \langle G^{i}_{\vec{k}}\rangle^2_{ch} \qquad \text{(III.33)}$$

$\langle \mathcal{F}_3 \rangle_{ch}$: 

$$= n^3 \int d\vec{R}_{mnk}\, \vec{R}_{mn}\, \tilde{H}_{mn} \langle G^{i}_{nn}\rangle_{ch} \cdot \vec{R}_{nk}\, \tilde{H}_{nk} \langle G^{i}_{km}\rangle_{ch}$$

$$+ n^3 \int d\vec{R}_{mne}\, \vec{R}_{mn}\, \tilde{H}_{mn} \langle G^{i}_{ne}\rangle_{ch} \cdot \vec{R}_{em}\, H_{em} \langle G^{i}_{mm}\rangle_{ch}$$

$$+ n^3 \int d\vec{R}_{mne}\, \vec{R}_{mn}\, \tilde{H}_{mn} \langle G^{i}_{ne}\rangle^{ne}_{ch} \cdot \vec{R}_{en}\, \tilde{H}_{en} \langle G^{i}_{nm}\rangle^{nm}_{ch}$$

$$+ n^3 \int d\vec{R}_{mnk}\, \vec{R}_{mn}\, \tilde{H}_{mn} \langle G^{i}_{nn}\rangle^{nn}_{ch} \cdot \vec{R}_{nk}\, \tilde{H}_{nk} \langle G^{i}_{km}\rangle^{km}_{ch} \qquad \text{(III.34)}$$

Die ersten beiden Beiträge in F_3 sind einander äquivalent, während die Beiträge F_3^c und F_3^d verschwinden, da die Integranden asymmetrisch sind :

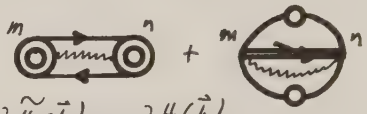
$$\mathcal{F}_3^{c,d} \propto \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \langle G^{i}_{\vec{k}}\rangle^{ne}_{ch} \int d\vec{k}' \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k}')}{\partial \vec{k}'} \langle G^{i}_{\vec{k}'}\rangle^{nn}_{ch} \qquad \text{(III.35)}$$

Der Beitrag F_3 ist damit gegeben zu

$$\langle F_3 \rangle_{ch} = -\frac{2n^3}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right]^2 \langle G^i_{\vec{k}} \rangle_{ch} \cdot \langle G^i_{nn} \rangle_{ch} \tag{III.36}$$

$$\langle F_3 \rangle_{ch} = \langle F_3^a + F_3^b \rangle_{ch} \tag{III.37}$$

$$\langle F_2 \rangle_{ch} = \langle F_2^a + F_2^b \rangle_{ch} :$$

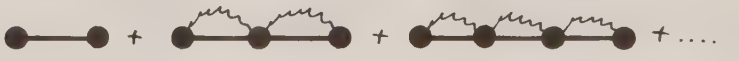


$$= -\frac{n^2}{(2\pi)^3} \langle G^i_{nn} \rangle^2 \int d\vec{k} \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial H(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

$$+ n^2 \int d\vec{R}_{mn} \vec{R}^2_{mn} \tilde{H}_{mn} H_{mn} \left[\langle G^i_{nn} \rangle^{nm}_{ch} \right]^2 \tag{III.38}$$

Die hochgestellten Indizes n,m bei der Greensfunktion $\langle G^i_{nm} \rangle^{nm}_{ch}$ bedeuten, daß bei der Mittelung von G_{nm} nicht über die sites n,m gemittelt werden darf. Damit gilt analog zu Anhang C

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle^{nm}_{ch} = G_0^2 \left[H(\vec{k}) - \tilde{H}(\vec{k}) \right] + \frac{G_0 \tilde{H}(\vec{k})}{E - n\tilde{H}(\vec{k}) - \Sigma(E)}$$



im Gegensatz zu $\langle G_{nm} \rangle_{ch}$ (III.39)

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle_{ch} = \frac{G_0 \tilde{H}(\vec{k})}{E - n\tilde{H}_{\vec{k}} - \Sigma(E)} \tag{III.40}$$

mit

$$G_0 = \frac{1}{E - \Sigma(E)} \qquad \langle G^i_{nn} \rangle_{ch} \rightarrow G_0^i \tag{III.41}$$

In dieser Arbeit wird nun immer die Summe folgender Beiträge zur Leitfähigkeit

$$\sigma_{MT} = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} \left\langle F_4 + F_3 + F_2^a \right\rangle_{ch} \tag{III.42}$$

als MT-Leitfähigkeit benannt, unabhängig davon, welche Korrelationsfunktion g(R) verwendet wurde. Der Beitrag zur Leitfähigkeit

$\langle F_2^{\,b} \rangle$ spielt in der IY-Näherung eine wichtige Rolle; dieser Beitrag wird allgemein als Korrektur bezeichnet. Um die MT-Leit - fähigkeit nun auszurechnen, werden wieder die dimensionslosen Größen w, p, σ_{hc} und t verwendet. Damit sind das Überlappmatrix-element $\tilde{H}_{\alpha t}$ und die nichtlokale Greensfunktion gegeben mit (II.75), (II.70 - 74)

$$\tilde{H}_{\alpha t} = -\frac{4\pi V_0}{\alpha^3}\,\hat{A}(t)$$

$$\hat{A}(t) = \frac{e^{-\sigma_{hc}}}{(1+t^2)^3}\Big[\cos\sigma_{hc}t\,(A_1 t^4 + A_2 t^2 + A_3) + \sin\sigma_{hc}t\,(A_4 t^3 + A_5 t + A_6/t)\Big]$$

$$\langle G_t(w)\rangle = -\frac{G_0(w)\,\hat{A}(t)}{w - \Sigma(w) + p\,\frac{\hat{A}(t)}{8}} \qquad \text{(III.43)}$$

$$\text{(III.44)}$$

Die Leitfähigkeitsbeiträge ergeben damit

$$\langle F_4(w)\rangle_{ch} = -p^4\frac{\alpha}{4^9\pi^3}\int_0^\infty dt\,t^2\left(\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\right)^2 Im^2\langle G_t(w)\rangle$$

$$\langle F_3(w)\rangle_{ch} = -p^3\frac{\alpha}{4^7\pi^3}\,Im\,G_0(w)\int dt\,t^2\left(\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\right)^2 Im\langle G_t(w)\rangle$$

$$\langle F_2^{\,a}(w)\rangle_{ch} = -p^2\frac{\alpha}{4^6T^3}\,Im^2\,G_0(w)\int dt\,t^2\,\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\,\frac{\partial\hat{A}(0)}{\partial t} \qquad \text{(III.45)}$$

mit $$\frac{\partial\hat{A}(0)}{\partial t} = \frac{\partial\hat{A}(t,\sigma_{hc}=0)}{\partial t} = \frac{48t}{(1+t^2)^4} \qquad \text{(III.46)}$$

Damit ergibt sich die MT-Leitfähigkeit zu

$$\langle\sigma(E)\rangle_{MT} = \frac{2e^2\alpha}{\hbar}\left[p^4 C_4 + p^3 C_3 + p^2 C_2^{\,a}\right] \qquad \text{(III.47)}$$

$$C_4 = \frac{1}{3\cdot 4^9\pi^2}\int_0^\infty dt\,t^2\left(\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\right)^2 Im^2\langle G_t(w)\rangle \qquad \text{(III.48)}$$

$$C_3 = \frac{Im\,G_0}{3\cdot 4^7\,T^2}\int dt\,t^2\left(\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\right)^2 Im\langle G_t(w)\rangle \qquad \text{(III.49)}$$

$$C_2^a = \frac{I_m^2 G_0}{3 \cdot 4^6 \pi^2} \int dt\, t^2 \, \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \cdot \frac{\partial \hat{H}(t, \sigma_{hc}=0)}{\partial t} \qquad \text{(III.50)}$$

Matsubara-Toyozawa berechneten die lokale und nichtlokale Greensfunktion durch diagrammatische Summation : Es galt

$$G_{nn}^{\pm} = \frac{\xi^{\pm}}{z_{\pm}} \qquad G_{nm}^{\pm} = \zeta / z_{\pm} \qquad \text{(III.51)}$$

wobei $\xi^{\pm}$ und $\zeta^{\pm}$ gegeben waren mit :

$$\xi = \frac{1}{1-\eta}$$

$$\eta = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{n\xi}{z^2} \int \frac{H(\vec{k})^2 \, d\vec{k}}{1 - \frac{n\xi}{z} H(\vec{k})} \qquad \text{(III.52)}$$

$$\zeta = -\frac{1}{(2\pi)^3} \xi^2 \int \frac{H(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{R}} d\vec{k}}{n\xi H(\vec{k}) - z}$$

Die Leitfähigkeit ergab sich damit zu /20/

$$\sigma = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} F_{MT}$$

$$F_{MT} = -\frac{1}{32\pi^5} \int d\vec{k} \left(\frac{\partial H(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right)^2 \left[\frac{n\xi^+}{z_+ - n\xi^+ H(\vec{k})} - \frac{n\xi^-}{z_- - n\xi^- H(\vec{k})} \right]^2 \qquad \text{(III.53)}$$

Aus (III. 52) konnte nun die Greensfunktion $\xi^{\pm}$ iterativ berechnet werden, wobei man mittels Residuenintegration nur die drei Lösungen mit positiven Imaginärteil der Gleichung

$$z - n\xi H(\vec{k}) = 0 \qquad \text{(III.54)}$$

zur Berechnung der Leitfähigkeit gebrauchte. Die Leitfähigkeit war damit in geschlossener Form gegeben nach Umrechnung auf die dimensionslosen Größen t, p und w von (II.70-74)

$$\sigma_{MT} = \frac{2e^2 a}{\hbar} \cdot L \qquad \text{(III.55)}$$

$$L = \frac{1}{4\pi^2} \sum_{j=1}^{3} Im\left[\frac{t_j(3+7t_j^2)}{3(1+t_j^2)} - \frac{2t_j^3(1+t_j^2)^2}{i \cdot Im\,(-p\xi/\omega)} \right] \quad \text{(III.56)}$$

Die numerische Übereinstimmung beider Methoden wurde überprüft. Im folgenden wenden wir uns aber wieder der **vorher** dargestellten Form zu.

Wichtig ist nun die Dichteabhängigkeit der MT-Leitfähigkeit. Aus Tabelle 2 sieht man, daß für die MT-Näherung $p > 1$ ist, damit rechtfertigt sich die Vernachlässigung des Korrekturterms F_2^b gegebüber F_2^a . Die Berechnung des Korrekturterms F_2^b ergibt sich aus (III.38)

$$\langle F_2^b \rangle = \frac{n^2}{\pi^2} \int d\vec{R}\, \vec{R}^2\, \tilde{H}(R)\, H(R) \left[Im\; G^{nm}(R) \right]^2 \quad \text{(III.57)}$$

Die Fouriertransformierte von $G^{nm}(R)$ ist nach (III.39) gegeben mit

$$G^{nm}(R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{h}\, G^{nm}(\vec{h})\, e^{i\vec{h}\vec{R}} \quad \text{(III.58)}$$

$$G^{nm}(R) = \frac{2}{\alpha \pi V_0 R} \int_0^\infty \langle G_t^{nm}(\omega) \rangle\, t \sin Rt\, dt$$

mit

$$\langle G_t^{nm}(\omega) \rangle = G_0^2(\omega) \left[-\hat{H}(t, \sigma_{hc}=0) + \frac{p\,\hat{H}(t)^2}{8\left(\omega - \Sigma(\omega) + p\,\frac{\hat{H}(t)}{\xi}\right)} \right] \quad \text{(III.59)}$$

Damit ergibt F_2^b

$$\langle F_2^b \rangle = \frac{4n^2\alpha^{-2}}{V_0^2 \pi^4} \int d\vec{R}\, \tilde{H}(R)\, H(R) \left[Im \int_0^\infty \langle G_t^{nm}(\omega) \rangle\, t \sin \alpha R t\, dt \right]^2 \quad \text{(III.60)}$$

Verwendet man das Überlappintegral in der Ortsdarstellung

$$H(R) = -V_0(1+\alpha R)\, e^{-\alpha R} \quad \text{(III.61)}$$

$$\langle F_2^b \rangle = p^2 \frac{\alpha}{64\pi^5} \int_{\sigma_{hc}}^\infty R^2 (1+R)^2 e^{-2R} \cdot \left[Im \int_0^\infty \langle G_t^{nm}(\omega) \rangle\, t \sin Rt\, dt \right]^2 \quad \text{(III.62)}$$

Damit ist die Korrektur zur Leitfähigkeit gegeben als

$$\langle \sigma_2^{\,b} \rangle = -\frac{2e^2\alpha}{\hbar}\, p^2\, \frac{1}{3\cdot 64\pi^4} \int_{\sigma_{hc}}^{\infty} R^2 (1+R)^2 e^{-2R} \cdot \left[Im \int_0^{\infty} \langle G_t^{nm}(\omega) \rangle\, t \sin Rt\, dt \right]^2 \qquad \text{(III.63)}$$

Die Korrektur ist immer negativ, verringert also bei Berücksichtigung immer die Leitfähigkeit.

Der 2-site-Beitrag F_2^a kann leicht im Ortsraum integriert werden zu

$$\langle F_2^{\,a} \rangle = -\frac{4\pi^2\alpha^{-5}}{\pi}\, Im^2 G_0(\omega) \int_{\sigma_{hc}}^{\infty} R^4 (1+R)^2 e^{-2R}\, dR \qquad \text{(III.64)}$$

und erhält damit als Leitfähigkeitsbeitrag $\langle \sigma_2^{\,a} \rangle$

$$\langle \sigma_2^{\,a} \rangle = \frac{2e^2\alpha}{\hbar} \cdot \frac{p^2}{3\cdot 2^8 \pi^2}\, Im^2 G_0(\omega) \int_{\sigma_{hc}}^{\infty} R^4 (1+R)^2 e^{-2R}\, dR \qquad \text{(III.65)}$$

Die Abschätzung von $\langle \sigma_2^{\,a} \rangle$ und $\langle \sigma_2^{\,b} \rangle$ kann nur numerisch durchgeführt werden, Abb. III.2 . Man sieht, daß für den Dichtebereich $p > 1$ die Vernachlässigung von $\langle \sigma_2^{\,b} \rangle$ gerechtfertigt ist, zumal wir hier die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fermikante berechnen. Das Ferminiveau liegt in Abb. III.3 bei $w_f \cong 0.1$; der Unterschied beider Beiträge wäre damit ca. 2 Größenordnungen.

Damit hat die Leitfähigkeit die Form mit (III.47)

$$\langle \sigma \rangle = \frac{2e^2\alpha}{\hbar} \left[p^4 C_4 + p^3 C_3 + p^2 C_2^{\,a} + p^2 C_2^{\,b} \right] \qquad \text{(III.66)}$$

$$C_2^{\,a} = \frac{Im^2 G_0(\omega)}{3\cdot 2^8 \pi^2} \int_{\sigma_{hc}}^{\infty} R^4 (1+R)^2 e^{-2R}\, dR \qquad \text{(III.67)}$$

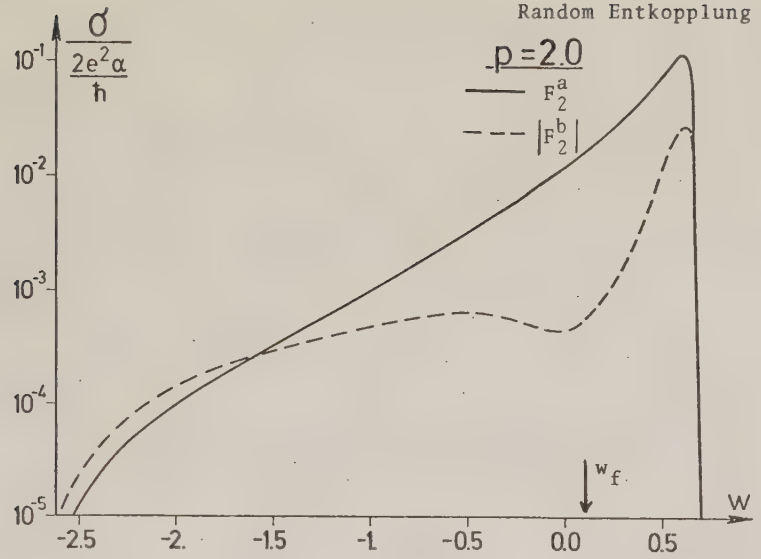


Abb. III.2 Beiträge F_2^a und $-F_2^b$ in Abhängigkeit von der Energie w bei p=2.0 und g(R)=1 .

$$C_2^b = -\frac{1}{3\cdot 64\pi^4}\int_{\sigma_{hc}}^{\infty} R^2(1+R)^2 e^{-2R}\cdot \left[\mathrm{Im}\int_0^{\infty} \langle G_t^{nm}(\omega)\rangle\, t\, \sin Rt \right]^2 \qquad \text{(III.68)}$$

Die Leitfähigkeit $\langle \sigma \rangle$ hat nun sowohl positive als auch negative Beiträge. Es gilt C_4, $C_2^a > 0$ und $C_2^b < 0$, da der Integrand eine quadratische Größe ist. Das Vorzeichen von C_3 in der Form (III.49)

$$C_3 = \frac{\mathrm{Im}\, G_0}{3\cdot 4^7\pi^2}\int dt\, t^2 \left(\frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t}\right)^2 \mathrm{Im}\langle G_t(\omega)\rangle \qquad \text{(III.69)}$$

bestimmt sich aus dem Vorzeichen von $\langle G_t(w)\rangle$. Aus Abb. III.3 sieht man, das $\mathrm{Im}\, G_0 < 0$ ist. Nach (III.59) ist $G_t(w)$ gegeben als

$$\langle G_t(\omega)\rangle = \frac{-G_0\,\hat{H}(t)}{\omega - \Sigma(\omega) + \rho\,\frac{\hat{H}(t)}{8}} \qquad \text{(III.70)}$$

Für den random Fall erhält man aus (II.75)

$$\hat{H}(t) = 8(1+t^2)^{-3} \quad > 0 \qquad \text{(III.71)}$$

Nimmt man zur Abschätzung von $\langle G_t(w)\rangle$ den ungünstigsten Fall, also $\hat{H}(t) = \hat{H}(t=0) = \hat{H}_0$ erhält man

$$Im\langle G_t(w)\rangle = -\hat{H}_0 \frac{Im\, G_0 \left(\omega + \frac{p\hat{H}_0}{8} - Re\,\Sigma(w)\right) + Re\, G_0 \cdot Im\,\Sigma(w)}{\left(\omega + \frac{p\hat{H}_0}{8} - Re\,\Sigma(w)\right)^2 + Im^2\Sigma(w)} \qquad \text{(III.72)}$$

Aus Abb. III.3 sieht man, daß $ImG_0 < Im\,\Sigma(w) < 0$ gilt; weiters

$$\omega + \frac{p\hat{H}_0}{8} - Re\,\Sigma(w) < 0 \quad \text{für } -\infty < \omega \lesssim -0.17$$
$$Re\, G_0 < 0 \quad \text{für } -\infty < \omega \lesssim 0.1 \qquad \text{(III.73)}$$

Damit gilt mit dieser groben Abschätzung als Vorzeichen von $Im\langle G_t(w)\rangle$ in Abhängigkeit von der Energie w

$$Im\langle G_t(w)\rangle < 0 \qquad w < -0.1$$
$$Im\langle G_t(w)\rangle > 0 \qquad w \gtrsim -0.1 \qquad \text{(III.74)}$$

und damit

$$C_3 > 0 \qquad w < -0.1$$
$$C_3 < 0 \qquad w \gtrsim -0.1 \qquad \text{(III.75)}$$

Die 3-site Beiträge liefern also einen negativen Beitrag zur Leitfähigkeit. Das sieht man auch in Abb. III.4 . Hier ist die MT-Leitfähigkeit und $\langle\sigma_2{}^a\rangle$ über der Energie bei einer Dichte p=0.2 aufgetragen. Man sieht , daß der 2-site-Beitrag $\langle\sigma_2{}^a\rangle$ für Energien $w > 0$ die MT-Leitfähigkeit übersteigt, obwohl $\langle\sigma_2{}^a\rangle$ selbst ein Beitrag zu $\langle\sigma_{MT}\rangle$ ist. Damit muß $\langle\sigma_3\rangle$ negativ sein. Da die Abschätzung vom größten Wert von $\hat{H}(t)$ ausging, liegt der abgeschätzte Vorzeichenwechsel für C_3 auch zu weit links auf der Energieskala .

Als Test für die Leitfähigkeitstheorie wird die Dichteabhängigkeit $\sigma = \sigma(p)$ gewählt. Da wir uns hier im Limes T=0 befinden, tragen nur Ladungsträger am Ferminiveau zum Transport bei, wobei sich das Ferminiveau numerisch aus der Bedingung

$$2\int_{E_{min}}^{E_F} N(E)\, dE = 1 \qquad \text{(III.76)}$$

bestimmen läßt. Der Faktor 2 berücksichtigt beide Spinstellungen.

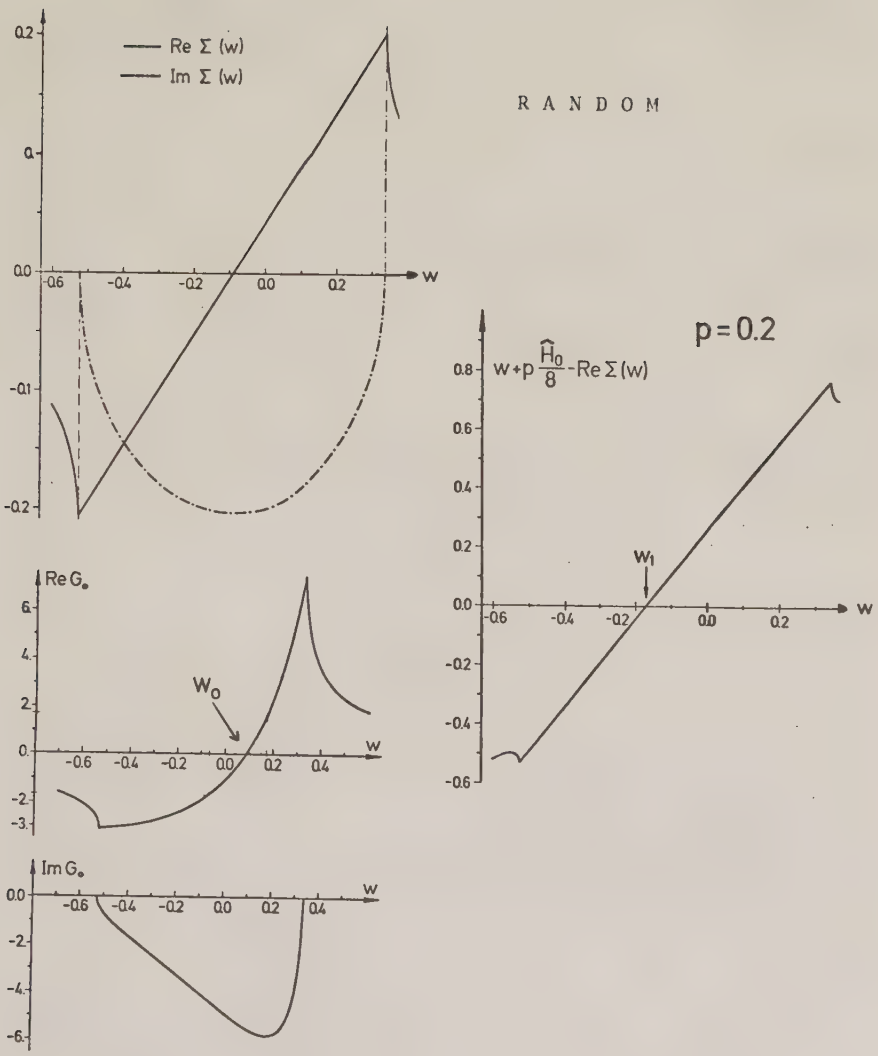


Abb. III.3 Greensfunktion G_0, Selbstenergie Σ und $\left(w+p\hat{H}_0/8-\mathrm{Re}\Sigma(w)\right)$ in Abhängigkeit von der Energie w bei einer Dichte p=0.2

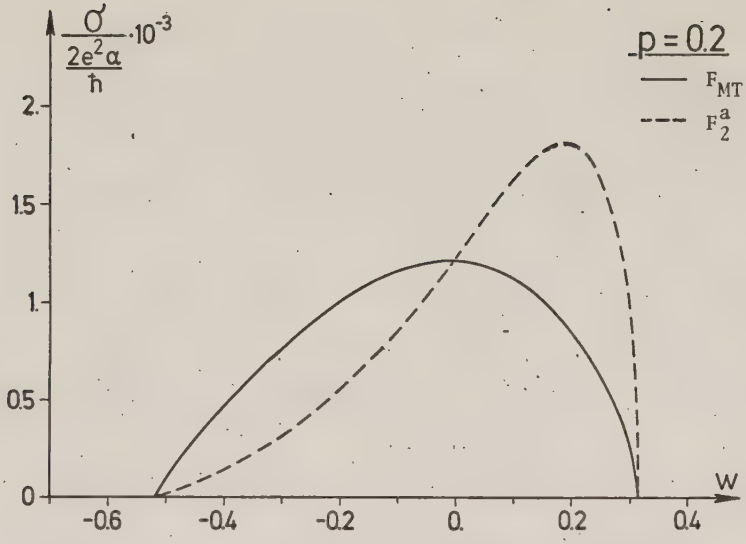


Abb. III.4 Die Leitfähigkeitsbeiträge F_{MT} und F_2^a über der Energie bei p=0.2 und g(R)=1

Abb. III.5 zeigt die p-Abhängigkeit der elek. Leitfähigkeit reduziert durch den Vorfaktor $2e^2\alpha/\hbar$. Man sieht, daß die Dichteabhängigkeit linear, für $p > 10$ sublinear ist. Vergleicht man dieses Ergebnis mit experimentellen Daten, z.B. Si:P /30/, erhält man als Ergebnis Abb. III.6 . Man sieht, daß es nur einen engen Dichtebereich von $10^{19} < n_D < 10^{20}$ cm^{-3} gibt, in dem die Dichteabhängigkeit qualitativ richtig wiedergegeben wird. Die absolute Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment kann in diesem Modell nicht erreicht werden, da als Parameter nur der effektive Bohrradius α^{-1} wählbar ist, der aber durch das Modell durch die Ionisierungsenergie festgelegt ist. Die Ionisierungsenergie der Störstellen nimmt aber mit steigender Dichte ab /24/ , wodurch sich der Bohrradius ebenfalls ändert. Die Verbesserung dieser Theorie wird in § III.4 diskutiert.

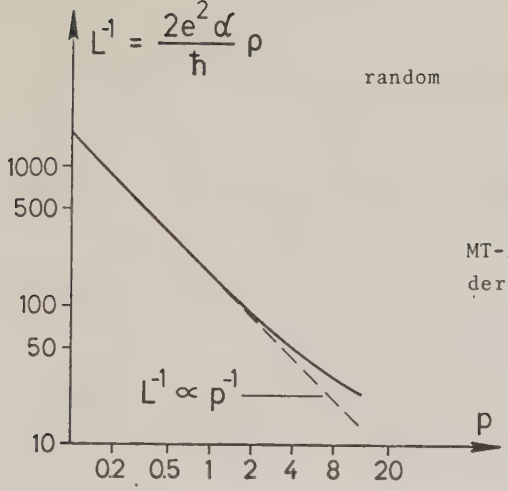


Abb. III.5

MT-Leitfähigkeit $F_{MT}(E_f)$ über der Dichte p /20/ .

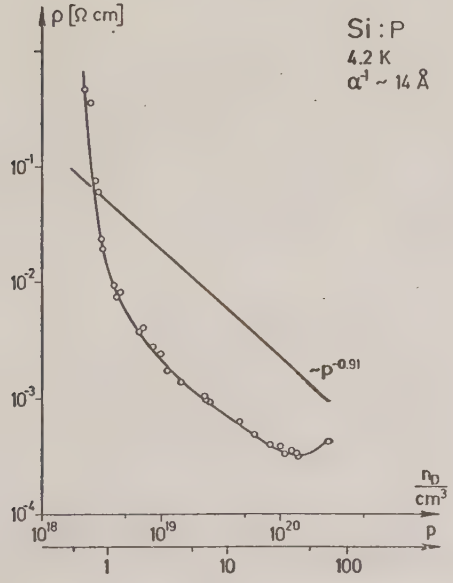


Abb. III.6

Elektrischer Widerstand über der Dichte p oder der Donatorkonzentration n_D . Die experimentelle Kurve ist durch Kreise gekennzeichnet/30/. Die theo. Kurve zeigt das MT-Ergebnis .

III. 3 Die Ishida-Yonezawa Näherung

Ishida-Yonezawa /21/ haben die MT-Theorie durch Einführung von Paarkorrelationen zwischen benachbarten sites erweitert. Sie beschrieben damit d-Bänder von Übergangsmetallen. Innerhalb der TBA verwendeten sie wieder als Wellenfunktionen s-Wellen, deren effektiver Bohrradius die Größenordnung $\alpha^{-1} \sim 0.3$ Å hatte. Damit waren sie im metallischem Bereich von $\sim 10^{22}$ cm^{-3}, und im Bereich $p < 1$. Aus der p-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (III.66) ist nun klar, daß die Leitfähigkeit nur mehr von den quadratischen Termen $F_2^{a,b}$ dominiert werden sollte. Der von MT zurecht vernachlässigte Beitrag F_2^{b} wurde nun aber auch von IY vernachlässigt, wobei die Vernachlässigung nicht mehr zulässig ist, und zu drastisch anderen Ergebnissen führt. Betrachtet man noch einmal den Beitrag F_2^{b} aus (III.20)

$$F_2^{b} = \sum_{m \neq n} \vec{R}_{mn} \tilde{H}_{mn} G^{i}_{nn} \cdot \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{mm} \qquad \text{(III.77)}$$

so konnte dieser Beitrag durch die MT-Entkopplung

$$\langle G_{ij} G_{kl} \rangle = \langle G_{ij} \rangle_c \langle G_{kl} \rangle_c \qquad \text{(III.78)}$$

leicht ausgerechnet werden. Im vorigen § wurde gezeigt, wie ein Produkt der Art $\sum_m \langle G^{i}_{nm} G^{i}_{mn} \rangle$ über die lokale Greensfunktion in der SSSA exakt ausgerechnet werden kann, und daß die Produktentkopplung von MT nur einer Entwicklung bis 1.Ordnung des exakten Ergebnisses entspricht. Schreibt man nun (III.77) um zu

$$F_2^{b} = \sum_{m \neq n} \vec{R}^{2}_{mn} \tilde{H}_{mn} H_{mn} \cdot G^{i}_{nn} G^{i}_{mm} \qquad \text{(III.78)}$$

sieht man, daß bei der Mittelung das Produkt noch immer mit $\hat{R}^{2}_{mn} \tilde{H}_{mn} H_{mn}$ gewichtet wird, wodurch die unmittelbare Ausrechnung über die Ward-Identität verhindert wird. Als erste Näherung bleibt auch hier nur die MT-Entkopplung als Produkt.

Die elek. Leitfähigkeit in der IY-Näherung für $p \ll 1$ wird daher im wesentlichen

$$\langle \sigma \rangle \propto \sum_{m \neq n} \vec{R}^{2}_{mn} \tilde{H}_{mn} H_{mn} \left[G^{i}_{nn} G^{i}_{mm} - (G^{i}_{nm})^{2} \right] \qquad \text{(III.79)}$$

Da nun beide Beiträge verschiedenes Vorzeichen haben, soll nun die Möglichkeit des Verschwindes der Leitfähigkeit bei endlicher Zustandsdichte untersucht werden. Man erhält für die Leitfähigkeit

$$\langle \bar{\sigma} \rangle = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} \int_0^\infty 4\pi R^2 \tilde{H}(R) H(R) \left[N^2(E_f) - G'^2(R, E_f) \right] dR \qquad \text{(III.80)}$$

mit

$$\tilde{H}(R) = H(R)\, g(R) \qquad N(E_f) = -\frac{1}{\pi} Im\, G^-(E_f) \qquad \text{(III.81)}$$

Setzt man nun

$$G'(R, E_f) = N(E_f) \cdot K(R, E_f) \qquad \text{(III.82)}$$

kann man (III.80) umschreiben zu

$$\langle \bar{\sigma} \rangle = \frac{8\pi^2 e^2}{3\hbar} N^2(E_f) \int_0^\infty R^2 \tilde{H}(R) H(R) \left[1 - K^2(R, E_f) \right] dR \qquad \text{(III.83)}$$

MAn sieht, daß die Leitfähigkeit immer reduziert wird. Der Faktor $K(R,E_f)$ berechnet sich nach

$$G'(R, E_f) = -\frac{1}{\pi} Im\, G^-(R, E_f) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{(2\pi)^3} Im \int d\vec{k}\, G_{\vec{k}}^- e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \qquad \text{(III.84)}$$

$$G_{\vec{k}}^- = G_0^2 \left[H(\vec{k}) - \tilde{H}(\vec{k}) \right] + \frac{G_0 \tilde{H}_{\vec{k}}}{E - n\tilde{H}_{\vec{k}} - \Sigma(E)} \qquad \text{(III.85)}$$

Zur Vereinfachung der Abschätzung berücksichtigen wir nun den Fall $p \ll 1$. Damit kann man $n\tilde{H}_{\vec{k}}$ in (III.85) vernachlässigen und man erhält

$$G_{\vec{k}}^- = G_0^2 H(\vec{k}) \Longrightarrow G_{nm}^- = G_0^2 H_{nm} \qquad \text{(III.86)}$$

Diese Näherung für G_{nm}^- im Grenzfall niederer Dichten besteht also in der Mitnahme des 1.Beitrags in der Reihe (III.85) . Die Greensfunktion G_{nm}^- hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsamplitude, ein Teilchen vom site n zum site m hoppen zu lassen. Die Mitnahme des 1.Terms von G_{nm}^- in F_2^b bedeutet damit, daß man nur den Hopp vom site n zum site m zurück berücksichtigt,

wobei dieser Beitrag bei niederen Dichten der dominierende sein wird.

Berechnet man nun $K(R,E_f)$ erhält man

$$\begin{aligned} Im\, G_{nm}^{-} &= H_{nm} \cdot Im\, G_o^2 \\ &= H_{nm}\, Im \frac{(E - Re\Sigma + i\, Im\Sigma)^2}{[(E-Re\Sigma)^2 + Im^2\Sigma]} \\ &= 2 H_{nm} \cdot Im G_o \cdot Re\, G_o \end{aligned} \qquad \text{(III.87)}$$

Damit folgt aus (III.82)

$$K(R, E_F) = 2\, H(R) \cdot Re\, G_o \qquad \text{(III.88)}$$

Die Leitfähigkeit für $p \ll 1$ ist dann gegeben mit

$$\langle \sigma \rangle = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} \left(F_2^{\,a} + F_2^{\,b} \right) \qquad \text{(III.89)}$$

mit

$$F_2^{\,a} = 4\pi N^2(E_F) \int_0^\infty R^4 \tilde{H}(R) H(R)\, dR \qquad \text{(III.90)}$$

$$F_2^{\,b} = 4\pi N^2(E_F) \cdot Re^2 G_o \int_0^\infty R^4 \tilde{H}(R)\, H^3(R)\, dR \qquad \text{(III.91)}$$

Mit dem Überlappintegral H_{mn} können beide Integrale analytisch berechnet werden. Mit

$$\int_0^\infty \ldots \tilde{H}(R) \ldots dR = \int_{R_{hc}}^\infty \ldots H(R) \ldots dR \qquad \text{(III.92)}$$

erhält man

$$\int_{R_{hc}}^\infty R^4 H^2(R)\, dR = \frac{e^{-2\sigma_{hc}}}{4\alpha^5} \left[40.5 + 81\,\sigma_{hc} + 81\,\sigma_{hc}^2 + 54\,\sigma_{hc}^3 + 27\,\sigma_{hc}^4 + 10\,\sigma_{hc}^5 + 2\,\sigma_{hc}^6 \right] \qquad \text{(III.93)}$$

$$\int_{R_{hc}}^\infty R^4 H^4(R)\, dR = \frac{e^{-4\sigma_{hc}}}{128\alpha^5} \left[\frac{1773}{16} + \frac{1773}{4}\sigma_{hc} + \frac{1773}{2}\sigma_{hc}^2 + 1182\,\sigma_{hc}^3 + 1182\,\sigma_{hc}^4 + 920\,\sigma_{hc}^5 + 528\,\sigma_{hc}^6 + 192\,\sigma_{hc}^7 + 256\,\sigma_{hc}^8 \right] \qquad \text{(III.94)}$$

In der random Näherung ($\sigma_{hc} = 0$) erhält man damit

$$\langle \sigma \rangle = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} 4\pi N^2(E_F) \cdot \frac{V_0^2}{\alpha^5} \left[\frac{81}{8} - 4 \frac{1773}{128.16} \, Re^2 G_0 \right] \qquad \text{(III.95)}$$

Als Bedingung für das Verschwinden der Leitfähigkeit ergibt sich somit

$$| Re\, G_0(E) | > 1.71 \qquad \text{(III.96)}$$

und für die IY-Näherung mit $\sigma_{hc} = 2.67$

$$| Re\, G_0(E) | > 2.67 \qquad \text{(III.97)}$$

Betrachtet man nun Abb. III.7, sieht man, daß beide Bedingungen für $|Re\, G_0|$ in beiden Näherungen erfüllt werden, obwohl $|Im\, G_0| > 0$. Das bedeutet, daß die Leitfähigkeit bei nicht verschwindender Zustandsdichte verschwindet.

Abb. III.8 zeigt nun die elektrische Leitfähigkeit in der IY-Näherung für $p=0.2$ und $\sigma_{hc}=2.67$ $(\eta=0.02)$.

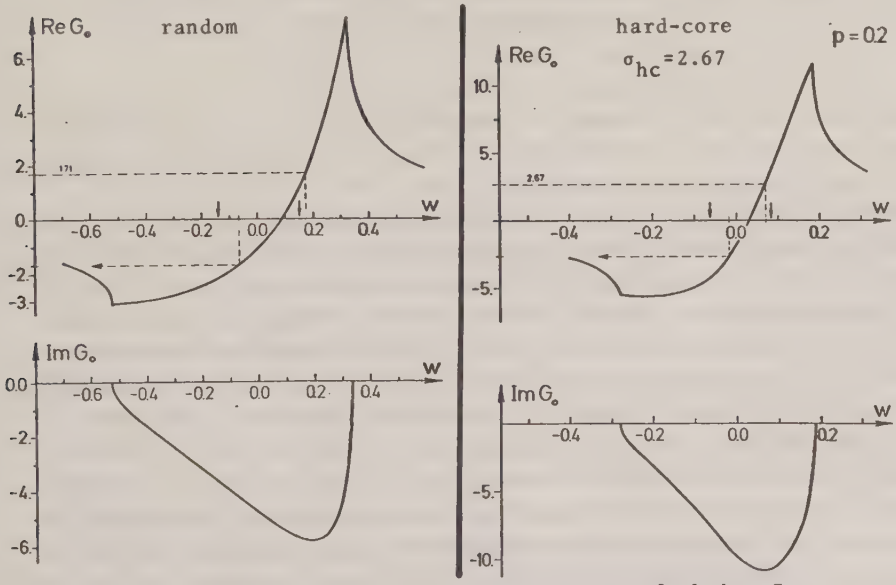


Abb. III. 7 Real- und Imaginärteil der Greensfunktion G_0 .
Links : Matsubara-Toyozawa , rechts : IY

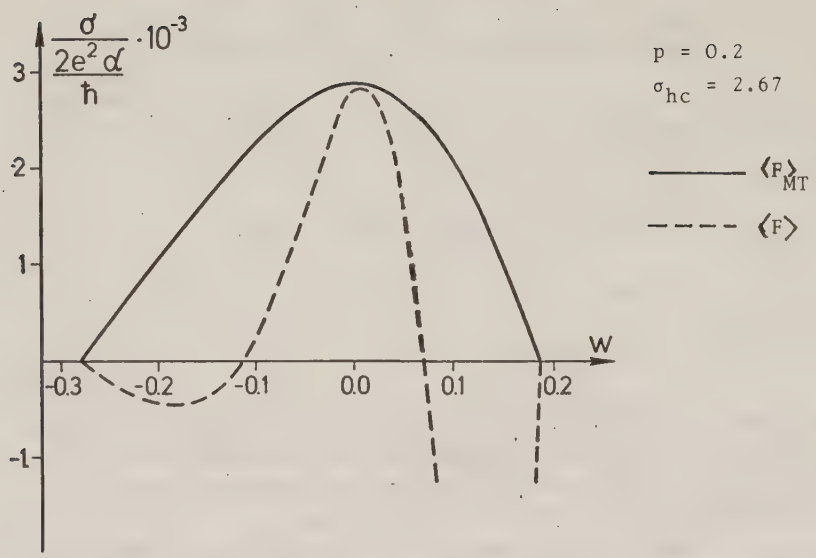


Abb. III.8 Beiträge zur Leitfähigkeit $\langle F_{MT} \rangle$ und $\langle F \rangle$ in der IY-Näherung bei p=0.2 und σ_{hc} = 2.67 . Der negative Bereich von $\langle F \rangle$ ist angedeutet.

Man sieht, daß die Mitnahme der Korrektur $\langle F_2{}^b \rangle$ in der Leitfähigkeit (- - - - - -) stark von der MT-Leitfähigkeit abweicht. IY haben nun nur die MT-Leitfähigkeit berechnet. Man sieht nun aus Abb. III.9 , daß das IY-Ergebnis für die Beweglichkeit am Ferminiveau $\mu(E_f) = \sigma(E_f) / N(E_f)$ unphysikalisch ist, da die Beweglichkeit gerade im niederenergetischen tail der Zustandsdichte groß wird. IY beziehen dieses Verhalten auf die Produktentkopplung der Greensfunktionen, während aus Abb. III.9 klar wird, daß die Vernachlässigung von $\langle F_2{}^b \rangle$ nicht zulässig war. Die Beweglichkeit mit einbezogener Korrektur $\langle F_2{}^b \rangle$ zeigt dieses Verhalten der IY-Näherung nicht und schränkt den Berreich einer physikalischen Beweglichkeit ($\mu > 0$) auf die Hälfte der Bandbreite ein.

Anderson /4/, Economou /5/ und andere Autoren haben nun gezeigt, daß bei ungeordneten Systemen sich der Charakter der Wellenfunktionen ändern kann. Die Wellenfunktionen in beiden Bandrändern werden örtlich lokalisiert, während man beim periodischen Festkörper über das Volumen ausgedehnte Wellenfunktion erhält.

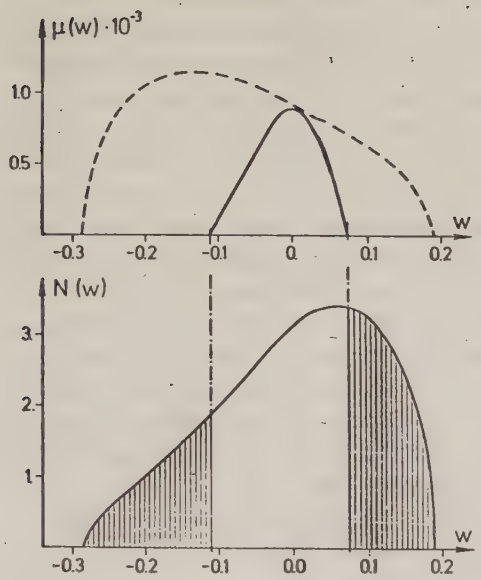


Abb. III.9 Beweglichkeiten in der MT-Näherung (– – – – –) und mit einbezogener Korrektur F_2^b (————) bei einer Dichte p=0.2 und σ_{hc}=2.67 .Das untere Diagramm zeigt die Zustandsdichte mit den lokalisierten Bereichen.

Betrachtet man nun noch einmal Abb. III.8 sieht man, daß die Leitfähigkeit in den Bandrändern negativ wird. Da aber die Leitfähigkeit als physikalische Größe höchstens verschwinden kann , und nicht negativ werden kann, muß auch jede Theorie der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma \geq 0$ ergeben. Die Korrektur zur Leitfähigkeit $\langle F_2^b \rangle$ bewirkt gerade im Bereich $p < 1$ das Negativwerden der Leitfähigkeit. In diesem Dichtebereich ist aber die in § II.3 ausgeführte SSSA der Selbstenergie keine gute Näherung mehr, da schon die 2-site-Clusterbeiträge vernachlässigt wurden. Betrachtet man noch einmal die Leitfähigkeitsbeiträge $\langle F_2^{a,b} \rangle$ im Dichtebereich $p < 1$, kann man eine einfache Begründung dafür angeben, daß die Leitfähigkeit immer ≥ 0 sein muß. $\langle F_2^a \rangle$ ist proportional zu $\vec{R}_{mn}^2 H_{mn}^2$ Im G_{nn} Im G_{mm} . Damit beschreibt dieser Beitrag $\langle F_2^a \rangle$

Wahrscheinlichkeit eines Elektrons aus den Zuständen beim site n ($\propto$ Im G_{nn}) zum site m mit der Übergangswahrscheinlichkeit (fermi's golden rule) $\propto \vec{R}_{mn}^2 H_{mn}^2$ Im G_{mm} zu gelangen, wobei $\vec{R}_{mn} H_{mn}$ als Übergangsmatrixelement des Stromoperators zu deuten ist. Der Beitrag $\langle F_2{}^b \rangle$ ist nun proportional zu $(\vec{R}_{mn} H_{mn})^2$ Im G_{nm} Im G_{nm} . Die nichtlokale Greensfunktion G_{nm} hat nun die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsamplitude, von einem site n zum site m hoppen zu können. $\langle F_2{}^b \rangle$ ist damit der Beitrag der Elektronen, die vom site n zum site m gelangen. Das ist nun gerade der entgegen - gesetzte Prozeß zum Beitrag $\langle F_2{}^a \rangle$, wobei die Leitfähigkeit reduziert wird. Aus (III.95) hat man gesehen, daß der $F_2{}^b$-Beitrag wichtig wird, sobald $4 H_{ij}$ Re $G_o > 1$ wird. In diesem Dichtebereich $p < 1$ wird aber die SSSA eine schlechte Näherung sein, da keine Clusterbeiträge enthalten sind. Im Anhang D sind nun die Greensfunktionen G_{ii} und G_{ij} in einer Cluster-näherung ausgerechnet /27/ . Man erhält damit für F_2

$$\langle F_2 \rangle = \frac{1}{\pi^2} \sum_{m \neq n} \vec{R}_{mn}^2 \tilde{H}_{mn} H_{mn} \left[Im^2 G_{nn} - Im^2 G_{nm} \right]$$

$$- \frac{1}{4\pi^2} \sum_{m \neq n} \vec{R}_{mn}^2 \tilde{H}_{mn} H_{mn} \left\{ Im^2 \left[\frac{1}{E - \Sigma - H_{ij}} + \frac{1}{E - \Sigma + H_{ij}} \right] \right.$$

$$\left. - Im^2 \left[\frac{1}{E - \Sigma - H_{ij}} - \frac{1}{E - \Sigma + H_{ij}} \right] \right\}$$

$$\langle F_2 \rangle_{Cluster} = \frac{n^2}{\pi^2} \int_{R_{hc}}^{\infty} d\vec{R}\, \vec{R}^2 H^2(R)\, Im \frac{1}{E - \Sigma - H_{ij}}\, Im \frac{1}{E - \Sigma + H_{ij}} \qquad \text{(III.98)}$$

Abb. III.10 zeigt nun die Leitfähigkeitsbeiträge $\langle F_2{}^a \rangle$ und $\langle F_2 \rangle_{Cluster}$ bei einer Dichte $p=0.2$ und $\sigma_{hc}=2.67$. Man sieht nun aus (III.98), daß $\langle F_2 \rangle_c$ verschwinden kann, aber nicht negativ wird wie bei der Berechnung innerhalb der SSSA, Abb. III.8 . Diese einfache Abschätzung der Clusterbeiträge zeigt nun schon, daß die Leitfähigkeit an den Bandrändern verringert werden kann. Durch die Mittelung wird es aber nicht möglich sein, die Ausbildung von Bandkanten, wie sie Mott /1,3/ fordert, realisieren zu können.

Im Bereich $p < 1$ wurde damit auch innerhalb der physikalischen Notwendigkeit einer positiven Leitfähigkeit das

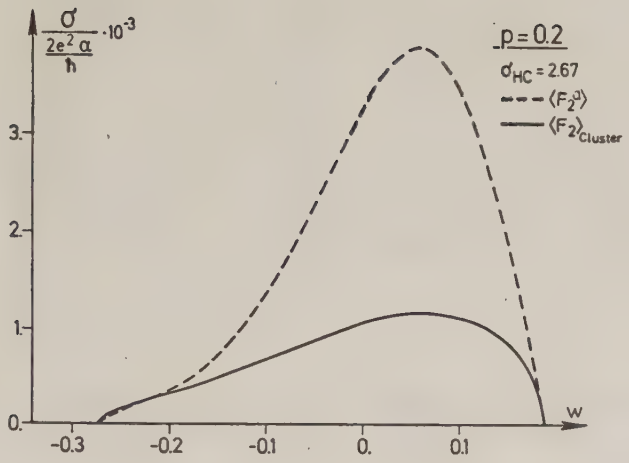


Abb. III.10 Leitfähigkeitsbeiträge $\langle F_2^a \rangle$ und $\langle F_2 \rangle_{Cluster}$ bei $p=0.2$ und $\sigma_{hc}=2.67$ in Abhängigkeit von w

Leitfähigkeitsverhalten qualitativ richtig beschrieben. In diesem Bereich müßte nun die Selbstenergie äquivalent zur Clusterrechnung für G_{ii} und G_{ij} berechnet werden, um auch noch F_4 und F_3 in die Rechnung miteinbeziehen zu können. Dieser Punkt soll später durchgeführt werden.

Zusammenfassend kann man nun Tabelle 2 , Seite 46 , besser verstehen, wenn man die Ergebnisse von MT und IY einander gegenüberstellt. MT verwendeten 3 wichtige Näherungen : die Entkopplung eines allgemeinen Produktes $\langle G_{ij}G_{kl} \rangle$ immer als Produkt $\langle G_{ij} \rangle_c \langle G_{kl} \rangle_c$, Annahme einer random Verteilung der sites und die Vernachlässigung des Korrekturterms $\langle F_2^b \rangle$. IY verwendeten nun die selbe Entkopplung für $\langle G_{ij}G_{kl} \rangle$ und vernachlässigten die Korrektur $\langle F_2^b \rangle$ ebenfalls. Es wurde dabei gezeigt, daß die Vernachlässigung von $\langle F_2^b \rangle$ in der IY-Näherung nicht zulässig war, da die Näherung den Dichtebereich $p < 1$ beschrieb, und damit ein dominierender Beitrag vernachlässigt wurde. Der wichtige Beitrag von IY war es nun, daß die Berücksichtigung von Paarkorrelationen zwischen benachbarten sites

eine realistischere Beschreibung des Korrelationsproblems möglich machte. Movaghar-Miller haben durch die Entwicklung der SSSA für die elektronische Zustandsdichte gezeigt, daß beide Zugänge von MT und IY mit dem selben Formalismus beschrieben werden, wobei nur die Korrelationsschemata geändert werden brauchen. Die relativen numerischen Abweichungen beider theoretischen Beschreibungen liegen bei 10^{-4} . Der Methode von MM wurde dabei der Vorzug gegeben, da sie formal kurz und physikalisch einsichtig ist. Weiters kann der MM-Zugang auch auf das Legierungsproblem erweitert werden.

III. 4 Die elektrische Leitfähigkeit im Hubbard - Modell

Im § III.2 wurde die Störstellenleitfähigkeit in der MT-Näherung behandelt . Der Vergleich mit dem Experiment, Abb III.6 zeigte nur in einem engen Dichtebereich eine qualitative Übereinstimmung der Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit. Um das Modell nun verbessern zu können, muß man noch einmal die experimentelle Situation bei dotierten Halbleitern betrachten.

Die Temperaturabhängigkeit der Störstellenleitfähigkeit nach Fritsche /24/ kann man näherungsweise darstellen als

$$\sigma = C_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + C_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + C_3 e^{-\varepsilon_3/kT} \qquad \text{(III.99)}$$

wobei die C_i noch selbst von der Temperatur abhängen . Der 1. Beitrag beschreibt die um die Ionisierungsenergie ε_1 aktivierte Leitfähigkeit der Donatorelektronen ins Leitungsband. Da wir den Limes $T = 0$ betrachten, spielt dieser Term keine Rolle. Der 3.Beitrag beschreibt die eigentliche Störbandleitung, die auf Tunneln von Elektronen zwischen den Donatorstellen beruht. In § III.2 wurde schon auf die Notwendigkeit der Anwesenheit von Akzeptoren in Abhängigkeit von der Donatorkonzentration hingewiesen. Durch die energetische und strukturelle Unordnung der Donatorstellen (Bandbreite der Störbandes) können die Elektronen von site zu

site hoppen, wenn sie die Energie ε_3 von den Phononen erhalten. Dieser Leitungsmechanismus wurde von Miller-Abrahams beschrieben /33/ . Der wichtige neue Beitrag kommt von der Aktivierungsenergie ε_2 , der die Aktivierung eines Elektrons zu einem site beschreibt, der schon von einem Elektron besetzt ist. Dieser Leitfähigkeits - beitrag kann nun im Hubbard-Modell /34-36/ beschrieben werden. Hubbard betrachtete ein halbgefülltes s-Band, wobei als zusätzliche Wechselwirkung der Elektronen untereinander die Coulombabstoßung am selben site berücksichtigt wurde. Für die Bewegung eines Elektrons bestand dabei die Möglichkeit auf einen leeren site zu hoppen, oder auf einen schon besetzten site zu treffen, wobei aber nun erst die Coulombabstoßung U überwunden werden mußte. Der Hamiltonoperator hatte damit die Form

$$H = \sum_{i,j,\sigma} H_{ij}\, c^{+}_{i\sigma} c_{j\sigma} + \varepsilon_0 \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i,-\sigma} \qquad \text{(III.100)}$$

H_{ij} beschreibt die Hopps im betrachteten s-Band, ε_0 die Orbitalenergie und U die Coulombwechselwirkung am selben site zu

$$U = \iint |\phi(\vec{r}-\vec{R}_i)|^2\, |\phi(\vec{r}'-\vec{R}_i)|^2 \frac{e^2}{\varkappa_0 |\vec{r}-\vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}' \qquad \text{(III.101)}$$

Betrachtet man nun den Grenzfall großer Abstände zwischen den sites (niedere Dichten) wird $H_{ij} \longrightarrow 0$ gehen, und man erhält

$$H = \varepsilon_0 \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + U \sum_i n_{i\uparrow}\, n_{i\downarrow} \qquad \text{(III.102)}$$

wobei ε_0 nun die Rolle einer Bindungsenergie für Elektronen, die auf unbesetzte sites hoppen, spielt . Die Bindungsenergie, noch ein zusätzliches Elektron auf diesem site zuzulassen, ist dann durch ε_0+U gegeben. Es entstehen damit 2 Energieniveaus mit den Energien ε_0 und ε_0+U . Damit hatte Hubbard gezeigt, daß eine Berücksichtigung der Coulombabstoßung zwischen Elektronen am selben site auf ein 2-Niveausystem führt. Damit war eine Analogie zu einer binären Legierung hergestellt (Hubbard-alloy-analogy) . Im Limes großer site-Abstände hat man daher eine scharfe Zwei-Bandstruktur, die sich bei Verringerung der site-Abstände (Erhöhung der Dichte) zu 2 Bändern verbreitert. Der FAll des halbgefüllten

s-Bandes bedeutet,daß man pro site ein Elektron hat. Nimmt man noch an, daß das System gleiche Anzahl von Elektronen verschiedenen Spins hat , so gilt

$$\langle n_{i\uparrow} \rangle = \langle n_{i\downarrow} \rangle = \frac{1}{2} \qquad \text{(III.103)}$$

Wählt man noch als Energieursprung den Wert $\varepsilon_0 + U/2$, erhält man als Orbitalenergien

$$-\varepsilon_\uparrow = \varepsilon_\downarrow = \frac{U}{2} \qquad \text{(III.104)}$$

Damit hat man nun die Analogie zum Problem einer binären Legierung analog zu § II.4.3 .

Ist der Überlapp zwischen den sites gering, erhält man zwei durch ein Gap getrennte Bänder, deren unteres aufgefüllt sein wird. Damit ist also in diesem Modell die Möglichkeit gegeben, einen Metall/Nichtmetall-Übergang infolge einer Dichtevariation zu erhalten. Bei zunehmendem Überlapp werden sich die Bänder verbreitern und das Gap wird geschlossen, wobei die von Hubbard entwickelte Theorie wohl eine steile aber keine diskontinuierliche Leitfähigkeitsänderung, wie bei Mott , liefert /47,14 /.

Mott hat darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen beim Leitungsmechanismus zu berücksichtigen.

Man hat mit der Hubbard-alloy-analogy die Möglichkeit, den zweiten Beitrag zur Störstellenleitfähigkeit zu berücksichtigen.

Die elektronische Zustandsdichte für eine binäre Legierung wurde in § II.4.3 dargestellt. Berechnet man nun noch die Coulombabstoßung U in einem s-BAnd, erhält man aus (III.101) mit /37/

$$U = -\frac{5}{8}\,\frac{e^2\alpha}{r_0} \qquad \text{(III.105)}$$

Mit (III.103,104) erhält für die Konzentrationen und die Orbitalenergien der "Legierungspartner"

$$c_A = c_B = \frac{1}{2} \qquad \varepsilon_A = -\varepsilon_B = -\frac{1}{2}\,\frac{5}{8}\cdot\frac{e^2\alpha}{r_0}$$

(III.106)

Die Fermienergie bestimmt sich wieder aus dem Auffüllen des Bandes bis E_f mittels

$$\int_{E_{min}}^{E_f} N(E)\, dE = \frac{1}{2} \qquad \text{(III.107)}$$

Um die Leitfähigkeit dieses Systems nun zu berechnen, muß neben der Konfigurationsmittelung auch die Legierungsmittelung in der Kubo-Formel durchgeführt werden. In Anhang E ist die Berechnung des Beitrages $\langle F_4 \rangle$ skizziert. Die Terme $\langle F_3 \rangle$ und $\langle F_2 \rangle$ erhält man in äquivalenter Art und Weise.

Die konfigurations- und Legierungs gemittelte Leitfähigkeit σ_{LA} (LA = liquid alloy) ist damit gegeben

$$\langle \sigma \rangle_{LA} = \frac{2\pi e^2}{3\hbar} \langle F(E_f) \rangle_{LA} \qquad \text{(III.108)}$$

mit

$$\langle F(E_f) \rangle_{LA} = - \langle F_4 + F_3 + F_2 \rangle_{LA} \qquad \text{(III.109)}$$

$$\underline{\langle F_4 \rangle_{LA}} = - \frac{n^4}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\vartheta} c_\alpha c_\beta c_\gamma c_\vartheta \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}^{\alpha\beta}}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial \tilde{H}^{\gamma\vartheta}}{\partial \vec{k}} \cdot \mathrm{Im}\, \tilde{G}_k^{\beta\gamma} \cdot \mathrm{Im}\, \tilde{G}_k^{\vartheta\alpha} \qquad \text{(III.110)}$$

$$\underline{\langle F_3 \rangle_{LA}} = - \frac{2n^3}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha\beta\gamma} c_\alpha c_\beta c_\gamma \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot \mathrm{Im}\, G_\beta \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta}}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\beta\gamma}}{\partial \vec{k}} \cdot \mathrm{Im}\, \tilde{G}_{\vec{k}}^{\gamma\alpha} \qquad \text{(III.111)}$$

$$\langle F_2 \rangle_{LA} = \langle F_2^{\,a} \rangle_{LA} + \langle F_2^{\,b} \rangle_{LA} \qquad \text{(III.112)}$$

$$\underline{\langle F_2^{\,a} \rangle_{LA}} = -\frac{n^2}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \frac{1}{\pi^2} \cdot Im\, G_\alpha \cdot Im\, G_\beta \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta}}{\partial k} \cdot \frac{\partial H_{\vec{k}}^{\beta\alpha}}{\partial k} \qquad \text{(III.113)}$$

wobei mit $\mu,\nu = A,B$ gilt :

$$\frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu}}{\partial \vec{k}} = -i \int \vec{R}_{ij}\, H^{\mu\nu}(R_{ij})\, g^{\mu\nu}(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \qquad \text{(III.114)}$$

$$\frac{\partial H_{\vec{k}}^{\mu\nu}}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu}}{\partial \vec{k}} \Big/_{g^{\mu\nu}(R)=1} \qquad \text{(III.115)}$$

aus (C.19) gilt

$$\tilde{G}_{\vec{k}}^{\mu\nu} = \frac{G_\mu G_\nu}{\det(\boldsymbol{E} - n\boldsymbol{A})} \left[\tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu} - n(1-\delta_{\mu\nu})\, c_\mu G_\mu \cdot \det \tilde{\boldsymbol{H}} \right] \qquad \text{(III.116)}$$

$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu} = \int H^{\mu\nu}(R_{ij})\, g^{\mu\nu}(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \qquad \text{(III.117)}$$

$$G_\mu = \frac{1}{E - \varepsilon_\mu - \Sigma(E)} \qquad \mu = A,B \qquad \text{(III.118)}$$

Beim Term $F_2^{\,b}$ muß wieder beachtet werden, daß bei der Mittelung die **nicht**lokale Greensfunktion G_{nm} nicht über die sites n,m gemittelt werden darf.

Damit erhält man äquivalent zu (C,19) und (III.39)

$$\langle G_k \rangle_{nm} = \sum_{\mu\nu} c_\mu c_\nu G_\mu G_\nu \left\{ H_{\vec{k}}^{\mu\nu} - \tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\det (E - nA)} \left[\tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu} - n(1-\delta_{\mu\nu}) c_\mu G_\mu \cdot \det \tilde{H} \right] \right\} \qquad \text{(III.119)}$$

wobei $\langle \ldots . \rangle_{nm}$ wieder andeutet, daß über die sites n,m nicht gemittelt wurde. Damit erhält man äquivalent zu (III.62)

$$\underline{\langle F_2^b \rangle_{LA}} = n^2 \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \int d\vec{R}\, \vec{R}\, \tilde{H}^{\alpha\beta}(R)\, H^{\beta\alpha}(R)$$

$$\cdot \frac{1}{4\pi^b} \left[\int_0^\infty Im\, G_{\vec{k}}^{\alpha\beta}\, k \sin kR\, dk \right]^2 \qquad \text{(III.120)}$$

mit

$$G_{\vec{k}}^{\alpha\beta} - G_\alpha G_\beta \left\{ H_{\vec{k}}^{\alpha\beta} - \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} + \frac{1}{\det (E - nA)} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} - n(1-\delta_{\alpha\beta}) c_\alpha G_\alpha \det \tilde{H} \right] \right\} \qquad \text{(III.121)}$$

Zur numerischen Berechnung der Leitfähigkeit machen wir nun die selben Vereinfachungen wie bei der Rechnung zur Zustandsdichte einer binären Legierung aus § II.4.3

1. $c_A = c_B = 1/2$

2. $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = -U/2$

   $w_A = -w_B = -U/2V_o = -5/16$

   $\delta = (w_A - w_B)/V_o = 5/8$ (III.122)

3. $\tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} = \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} = \sqrt{\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA}\, \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB}}$ $\qquad \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} = \tilde{a}\, \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB}$

   $H_{\vec{k}}^{AA} = a\, H_{\vec{k}}^{BB}$ $\qquad \tilde{a} = a = 1$ $\qquad \longrightarrow \quad \tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu} = \tilde{H}_{\vec{k}} \qquad \mu,\nu = A,B$

Daraus folgt nun

1. $$\det(\boldsymbol{E} - n\boldsymbol{A}) = 1 - n\tilde{H}_{\vec{k}} \sum_{\mu} c_{\mu} G_{\mu} = 1 - n\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA} \qquad \text{(III.123)}$$

2. $$\Sigma_A(E) - \Sigma_B(E) \qquad \text{(III.124)}$$

3. $$\langle G \rangle_{LA} = \frac{c_A}{E - \varepsilon_A - \Sigma_A(E)} + \frac{c_B}{E - \varepsilon_B - \Sigma_B(E)} \qquad \text{(III.125)}$$

4. $$\det \tilde{\boldsymbol{H}} = 0 \qquad \text{(III.126)}$$

5. $$\tilde{G}^{\mu\nu}_{\vec{k}} = \frac{G_{\mu} G_{\nu} \tilde{H}_{\vec{k}}}{1 - n\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle} \qquad \text{(III.127)}$$

6. $$G^{\alpha\beta}_{\vec{k}} = G_{\alpha} G_{\beta} \left[H_{\vec{k}} + \frac{n \tilde{H}^{2}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}}{1 - n\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \right] \qquad \text{(III.128)}$$

Die Leitfähigkeitsbeiträge ergeben sich damit zu

$$\langle F_4 \rangle_{LA} = -\frac{n^4}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right]^2 \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \operatorname{Im} \sum_{\beta\delta} \frac{c_{\beta} c_{\delta} G_{\beta} G_{\delta} \tilde{H}_{\vec{k}}}{1 - n\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \cdot \operatorname{Im} \sum_{\alpha\vartheta} \frac{c_{\alpha} c_{\vartheta} G_{\alpha} G_{\vartheta} \tilde{H}_{\vec{k}}}{1 - n\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \qquad \text{(III.129)}$$

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu} c_{\nu} G_{\mu} G_{\nu} = \sum_{\mu} c_{\mu} G_{\mu} \langle G \rangle_{LA} = \langle G \rangle^{2}_{LA} \qquad \text{(III.130)}$$

$$\underline{\langle \mathcal{F}_4 \rangle_{LA}} = -\frac{n^4}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right]^2 \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot$$
$$Im \frac{\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}^2}{1 - n \tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \; Im \frac{\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}^2}{1 - n \tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \qquad \text{(III.131)}$$

In äquivalenter Art und Weise erhält man

$$\underline{\langle \mathcal{F}_3 \rangle_{LA}} = -\frac{2n^3}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{\pi^2} \; Im \langle G \rangle_{LA} \cdot$$
$$\int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right]^2 \cdot Im \frac{\tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}^2}{1 - n \tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \qquad \text{(III.132)}$$

$$\underline{\langle \mathcal{F}_2^a \rangle_{LA}} = -\frac{n^2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{\pi^2} \left[Im \langle G \rangle_{LA} \right]^2 \cdot$$
$$\cdot \int d\vec{k} \; \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial H_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \qquad \text{(III.133)}$$

$$\underline{\langle \mathcal{F}_2^b \rangle_{LA}} = \frac{n^2}{4\pi^6} \sum_{\alpha\beta}^{A,B} c_\alpha c_\beta \int d\vec{R} \; \tilde{H}(R) \, H(R) \cdot$$
$$\cdot \left\{ Im \int_0^\infty G_\alpha G_\beta \left[H_{\vec{k}} + \frac{n \tilde{H}_{\vec{k}}^2 \langle G \rangle_{LA}}{1 - n \tilde{H}_{\vec{k}} \langle G \rangle_{LA}} \right] k \sin kR \, dk \right\}^2 \qquad \text{(III.134)}$$

In dieser einfachen Näherung konnte daher die Leitfähigkeit numerisch leicht berechnet werden, wobei im MT-Ergebnis, (III. 66) die Greensfunktion $G_o = \left(w - w_o - \Sigma(w) \right)^{-1}$ durch die Legierungsgemittelte Greensfunktion $\langle G \rangle_{LA}$

$$\langle G \rangle_{LA} = \frac{c_A}{\omega - \omega_A - \Sigma_A(\omega)} + \frac{c_B}{\omega - \omega_B - \Sigma_A(\omega)} \qquad \text{(III.135)}$$

ersetzt werden mußte. Abb. III.11 zeigt die theoretischen Ergebnisse dieser Modellrechnung für Si:P . Die experimentelle Kurve ist dünn strichliert (Meßpunkte mit " o ") eingezeichnet, während das MT-Ergebnis als durchgezogene Linie aufscheint. Man sieht, daß durch Einbau der Hubbard-alloy-analogy das Ansteigen des elektrischen Widerstandes als Ausdruck des Metall/Nichtmetall-Übergangs realisiert ist. Die absolute Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment kann allein durch den Einbau der Hubbard-alloy-analogy nicht erreicht werden. Um den Trend der Dichteabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit realisieren zu können, sei noch einmal an das Modell und die gemachten Näherungen erinnert :

1. TBA mit s-Wellenfunktion
2. Limes T = 0
3. Hubbard-alloy-analogy mit unabgeschirmter Elektron-Elektron-Wechselwirkung
4. SSSA für die Zustandsdichte und die nichtlokale Greensfunktion
5. Chain-Entkopplung der Korrelationen mit dem Hard-core-Modell für die Paarkorrelationsfunktion g(R)
6. Produktentkopplung aller Greensfunktionsprodukte
7. Vernachlässigung von $\langle F_2^b \rangle$ für $p > 1$.
8. Kompensation K = 0

Verbesserungen der Theorie können sukzessive durchgeführt werden.

Zu 1 : Die Annahme der s-Wellenfunktion und eines nur durch die Dielektrizitätskonstante des Wirtshalbleiters abgeschirmten Coulombpotentials ergab als Überlappintegral

$$H_{ij} = \int \phi^*(\vec{r}-\vec{R}_i) \frac{-e^2}{\varkappa_0 |\vec{r}-\vec{R}_i|} \phi(\vec{r}-\vec{R}_j)\, d\vec{r}$$

$$H_{ij} = -V_0 (1+\alpha R) e^{-\alpha R} \qquad \text{(III.136)}$$

mit $V_0 = 2\varepsilon_0$, wobei ε_0 die Ionisierungsenergie der

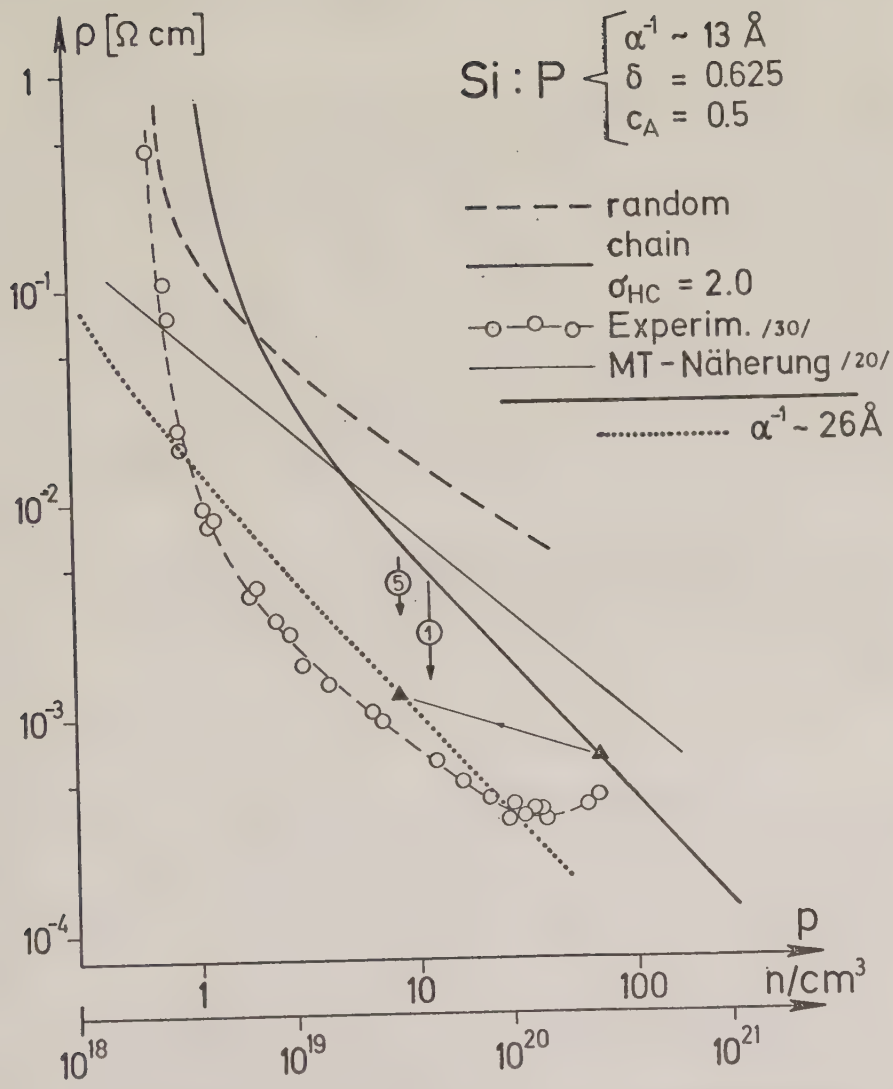


Abb. III.11 Der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Dichte n oder p für Si:P /30/. Variiert wurde die Korrelationsentkopplung (σ_{hc} = 0 , 2) und der effektive Bohrradius α^{-1} (13, 26 Å) .

Störstelle in der Form

$$\varepsilon_o = \frac{e^2 \alpha}{2 \varkappa_o} \qquad \text{(III.137)}$$

darstellt. In diesem Modell ist damit die Ionisierungsenergie ε_o konstant. Bei steigender Dichte wird die Abschirmung der ionisierten Störstellen durch die Elektronen zunehmen (Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten $\varkappa_o$) und die Ionisierungsenergie abnehmen. Eine mit zunehmender Donatordichte abnehmende Ionisierungsenergie bedeutet in unserem Modell eine Verringerung des Überlapps und damit der Bandbreite. Unsere Normierung auf einen Zustand pro site bewirkt eine Erhöhung der Zustandsdichte in der Bandmitte (in der Umgebung des Ferminiveaus). Diese Zunahme der Zustandsdichte erhöht damit die Leitfähigkeit und senkt den Widerstand. Die theoretische Kurve mit dem willkürlich gewählten Hard-core-Radius $\sigma_{hc} = 2$ (————) würde sich damit in Richtung auf die experimentelle Kurve hinverschieben. Das ist in Abb. III.11 durch ——①→ dargestellt.

Berücksichtigt man die Dichteabhängigkeit der Ionisierungsenergie sofort durch eine Erhöhung des effektiven Bohrradius auf $\alpha^{-1} = 26$ Å wird sich die theoretische Kurve nach links verschieben (·····) . Der elektrische Widerstand ist gegeben mit (III.66)

$$\varrho = \frac{\hbar \alpha^{-1}}{2e^2} F^{-1}(E_f, p) \qquad \text{(III.138)}$$

Der Widerstand erhöht sich damit absolut um den Faktor 2 . Da nun $F(E_f,p)$ selbst noch von p abhängt, wird sich wegen $p = 32\pi\alpha^{-3}n$ die Kurve um den Faktor 2^3 nach links verschieben, da sich bei gleichbleibender Dichte n die p-Skala um den Faktor 8 vergrößert. Diese Verschiebung ist in Abb. III.11 durch ▲——←——▲ angedeutet.

Durch diese einfache Abschätzung konnte das Resultat quantitativ erheblich verbessert werden. Man hat allerdings die Eigenschaft des Ansteigens des Widerstandes für $p < 1$ verloren, da die Ionisierungsenergie in diesem Bereich unterschätzt wurde. Der Wert $\alpha^{-1} = 13$ Å entspricht einer Dichte $n = 3 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} , wodurch der Anstieg des Widerstandes in diesem Bereich qualitativ richtig beschrieben wird.

Die Mitnahme der Dichteabhängigkeit der Ionisierungsenergie und des effektiven Bohrradius wird daher die größte Verbesserung darstellen.

Zu 2 : Der Limes T = 0 kann hier vertreten werden, da die Experimente bei $T < 10$ K durchgeführt wurden (Ge:Sb bei T = 2.5 K /24/ , Si:P bei T= 4.2 K /30/) . Die thermischen Energien liegen daher in der Größenordnung $kT \sim 3.6\ 10^{-4}$ eV , betragen also weniger als 15 % der ersten angeregten Zustände .

Zu 3 : Die Hubbard-alloy-analogy mit dem Hubbard U der Form

$$U = \iint |\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)|^2 \, |\phi(\vec{r}' - \vec{R}_i)|^2 \frac{-e^2}{\varkappa_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \, d\vec{r} \, d\vec{r}'$$

ergab mit den s-Wellenfunktionen

$$U = -\frac{5}{8} \cdot \frac{e^2 \alpha}{\varkappa_0} \qquad \text{(III.139)}$$

Das Hubbard U beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung am selben Atom , und beträgt damit 5/4 der Ionisierungsenergie der Störstellen. In der Theorie der Zustandsdichte binärere Legierungen war die Energieseperation beider Orbitalenergien gegeben durch

$$\delta = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{V_0} = \frac{|U|}{V_0} = \frac{5}{8} \qquad \text{(III.140)}$$

Die Berücksichtigung einer Dichteabhängigkeit von α^{-1} hat daher keinen Einfluß, δ bleibt in diesem Modell konstant.

Zu 4,5 : Die SSSA ist für die tails der Zustandsdichte eine schlechte Näherung. Da hier nur die Zustandsdichte am Ferminiveau eingeht, kann man aber die SSSA verwenden. Für niedere Dichten $p < 1$ könnte man versuchen, die Renormalisierung für die Cluster-Näherung durchzuführen. Es ist nicht vorher zu sagen, ob der Einfluß dieser Änderung gravierend sein wird.

Die Chain-Entkopplung wurde verwendet, da man sie analytisch gut handhaben kann. Das Hard-core-Modell für g(R) konnte numerisch gut behandelt werden.

Als Verbesserung kann man die MM-Entkopplung für die Zustandsdichte mit dem modified-hard-core-Modell für $g(R)$ verwenden. Der analytische und numerische Aufwand würde damit aber beträchtlich steigen, wobei man aber nicht sicher sein kann, ob man zu drastisch unterschiedlichen Werten für die Zustandsdichte $N(E_f)$ und die Leitfähigkeit kommt.

Die Berücksichtigung der Dichteabhängigkeit von α^{-1} wirkt sich weiters wegen $\sigma_{hc} = R_{hc}\cdot\alpha$ auf den Hard-core-Radius σ_{hc} aus. Für hohe Dichte n steigt der effektive Bohrradius α^{-1}, wodurch σ_{hc} kleiner wird. Dadurch würde sich aber die Bandbreite ändern, wodurch die tails der Zustandsdichte auf die Lage des Ferminiveaus einwirken. Man wird jedoch σ_{hc} als freien Parameter wählen können, sicherlich mit $\sigma_{hc} > 2$. Dadurch wird gewährleistet, daß sich die Atome nicht nahe genug kommen können, da die Clusterbildung durch die SSSA in der Zustandsdichte nicht berücksichtigt ist.

Die Berechnung der Zustandsdichte erfolgte unter der einfachen Annahme gleicher Überlappintegrals $\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \tilde{H}_{\vec{k}}$. Nimmt man als Form der Zustandsdichte, wie sie in Abb. III.12 skizziert ist, kann man verschiedene Überlappintegrale durch $\tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} = \tilde{a}\,\tilde{H}_{\vec{k}}^{BB}$ mit $\tilde{a} < 1$ annehmen. Aus (III.140) sieht man, daß die Orbitalenergie ε_B größer als die Ionisierungsenergie ε_o ist. Das obere Hubbard-Band wird daher schon mit dem Leitungsband überlappen, wodurch eine Verbreiterung gegenüber dem unteren Band zustande kommt. Man sieht aus Abb. III.12, daß damit die Zustandsdichte am Ferminiveau größer sein wird, als bei Annahme gleicher Überlappintegrale. Die Rechnung sollte daher eine Verbesserung äquivalent zu Punkt 1 in Richtung ——(5)——→ ergeben.

Zu 6,7 : Die Produktentkopplung wurde zur Vermeidung analytischer Schwierigkeiten gewählt. Movaghar /27/ hat gezeigt, daß die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen bei der Berechnung von $\langle G_{ij}G_{kl}\rangle$ mathematisch sehr aufwendig wird. Die Berücksichtigung dieser Korrekturen z.B. für den $\langle F_2^b\rangle$- Beitrag wird daher gemessen an der Größe der Verbesserung und am Aufwand an letzter Stelle stehen.

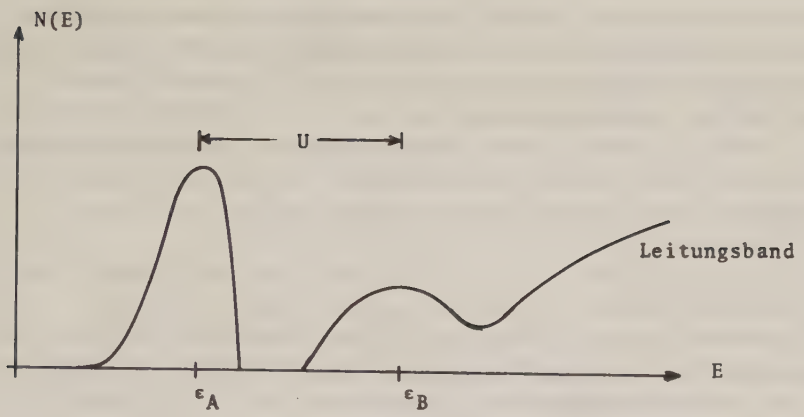


Abb. III.12 Darstellung des Zustandsdichteverlaufes im Hubbard-Modell /3 /.

Zu 8 : Die Annahme der Kompensation K=O wurde zuerst aus analytischen Erwägungen gemacht, da sich damit der TBA-Formalismus erheblich vereinfachte, wobei die H_{ii} die Rolle der Orbitalenergien übernahmen. Die hier zitierten Experimente /24,30/ garantieren eine Kompensation ≤ 3 % . Die Berücksichtigung einer wesentlich größeren Kompensation hätte verschiedene Einflüsse. Das Ferminiveau könnte vom Leitungsband weg verschoben werden. Wie in § III.2 diskutiert, hat die Kompensation in Abhängigkeit von der Dichte verschiedene Auswirkungen auf die Leitfähigkeit . Die Mitnahme einer Kompensation $K \neq O$ würde eine Erhöhung der Ionisierungsenergie bewirken, da einerseits zusätzliche Akzeptorniveaus geschaffen würden, die die Elektronen stärker binden würden, anderseits die Abschirmung aber geschwächt würde.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit Berücksichtigung einer dichteabhängigen Ionisierungsenergie, der Coulombabstoßung U , Legierungspartner abhängigen Überlapp - integralen $\tilde{H}_K^{\alpha\beta}$ (α,β=A,B) , Variation des Hard-core-Radius σ_{hc} die theoretischen Rechnungen auch quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen können.

Als weiteren Test dieser Leitfähigkeitstheorie soll nun die Möglichkeit einer Beschreibung von Metalldämpfen geprüft werden. Abb. III.13 zeigt die Dichteabhängigkeit von Cäsium-Dampf im überkritischen Bereich /38,39/. Die Experimente wurden bei $T \sim 2000^{\circ}$ C durchgeführt, wobei im überkritischen Bereich die Möglichkeit gegeben war, die Dichte zu variieren, ohne Phasenübergänge zu erhalten. Die Leitfähigkeit weist über einen großen Dichtebereich ein Potenzgesetz von $n^{2.75}$ auf.

Bei niederen Dichten erhält man einen Metalldampf, der sowohl Cs-Atome als auch Cs_2-Moleküle enthält. Durch die hohen Temperaturen werden schon einige Moleküle ionisiert sein. Die Leitfähigkeit wird daher auch von freien Elektronen bestimmt. Die Dichte der freien Elektronen ist gegeben mit /2/

$$\alpha = \sqrt{\frac{N}{\Omega}} \left(\frac{m k T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/4} e^{-I/2kT} \qquad \text{(III.141)}$$

mit N als Anzahl der Atome, Ω als Volumen und I als Ionisierungsenergie. Die Leitfähigkeit berechnet sich aus

$$\sigma_{fe} = \frac{\alpha e^2}{m} \bar{\tau} \qquad \text{(III.142)}$$

wobei für die mittlere Relaxationszeit geschrieben wird /2/

$$\bar{\tau} = \frac{16 \Omega}{3 N T \sigma_A^2} \sqrt{\frac{m}{2 \pi k T}} \qquad \text{(III.143)}$$

mit $\pi \sigma_A^2/4$ als effektiven Wirkungsquerschnitt der Cs-Atome. Die Leitfähigkeit ist damit gegeben als /2/

$$\sigma_{fe} = \frac{16 e^2 R_A^{3/2}}{3 \pi^2 \sigma_A^2 \hbar^{3/2}} \left(\frac{\pi m k T}{18} \right)^{1/4} e^{-I/2kT} \qquad \text{(III.144)}$$

Definiert man die Ladungsträgerdichte über einen mittleren Abstand R_A

$$N^{-1} = \frac{4\pi}{3} R_A^3 \qquad \text{(III.145)}$$

erhält man eine Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit von $n^{-1/2}$ für niedere Dichten ($n < 3 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}) . Experimentell wurde diese Abhängigkeit nicht beobachtet. Bei 2000° C werden im Cs-Dampf daher sicher freie Ladungsträger vorhanden sein. Diesen

Einfluß schließen wir aus , in dem σ_{fe} von der experimentellen Kurve in Abb. III.13 abgezogen wird. Man erhält dann den Verlauf wie in Abb. III. 13 , wobei die experimentellen Punkte durch " o " gekennzeichnet sind. Es wurde nun die selbe Rechnung wie bei der Störstellenleitfähigkeit durchgeführt mit den Größen

$$\alpha^{-1}=2.51\ \text{Å} \qquad \sigma_{hc}=1.85\ /49/ \qquad |\delta| = U/V_o=(\epsilon_A-\epsilon_B)/V_o = 0.625$$

$$c_A = c_B = 0.5 \qquad \text{(III.146)}$$

Man erhält hier auf den ersten Blick eine schlechte Trendüberein- stimmung der Dicheabhängigkeit der Leitfähigkeit. Zur Verbesserung des Ergebnisses sollen nun wieder die selben 7 Punkte wie bei der Störstellenleitfähigkeit untersucht werden. Die Diskussion der Punkte 1,3-7 werden auch hier im Trend richtig sein.

Zu 1 : Cäsium hat als Außenelektron ein 6s-Elektron, dessen Wellenfunktion nur qualitativ durch eine 1s-Wellenfunktion genähert werden kann. Die Annahme eines effektiven Bohrradius von $\alpha^{-1} \sim 2.5$ Å bezieht sich auf die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $|\psi_{6s}|^2$ im isolierten Cs-Atom. Die 1s-Funktion mit dem Abfallradius α^{-1} müßte damit an der 6s-Wellenfunktion gefittet werden . α^{-1} wird damit kleiner als 2.5 Å , wodurch sich die Leitfähigkeitswerte erhöhen werden. Man sieht dies aus (III.66) und der Dichte $p=32\pi\alpha^{-3}n$

$$\sigma = \frac{2e^2\alpha}{\hbar}\left[C_4 p^4 + p^3 C_3 + p^2 C_2 a + p^2 C_2^{\,6} \right]$$

(III.147)

Nimmt man nun als $\alpha^{-1} \sim 2$ Å , würde sich der Absolutwert der Leitfähigkeit um 25 % erhöhen, und die theo. Kurve sich als Ganzes auf der p-Skala um den Faktor $\sim$ 2 nach rechts verschieben, da die nun neue Dichte mit $\alpha^{-1} = 2$ Å sich um den Faktor $(2.5/2)^3$ gegenüber p mit einem $\alpha^{-1} = 2.5$ Å verkleinern würde . Die Einbeziehung einer dichteabhängigen Ionisierungsenergie würde wiederum eine weitere Erhöhung der Zustandsdichte und damit der Leitfähigkeit bewirken. Die theoretische Kurve würde sich damit in Richtung ——(1)——→ verschieben.

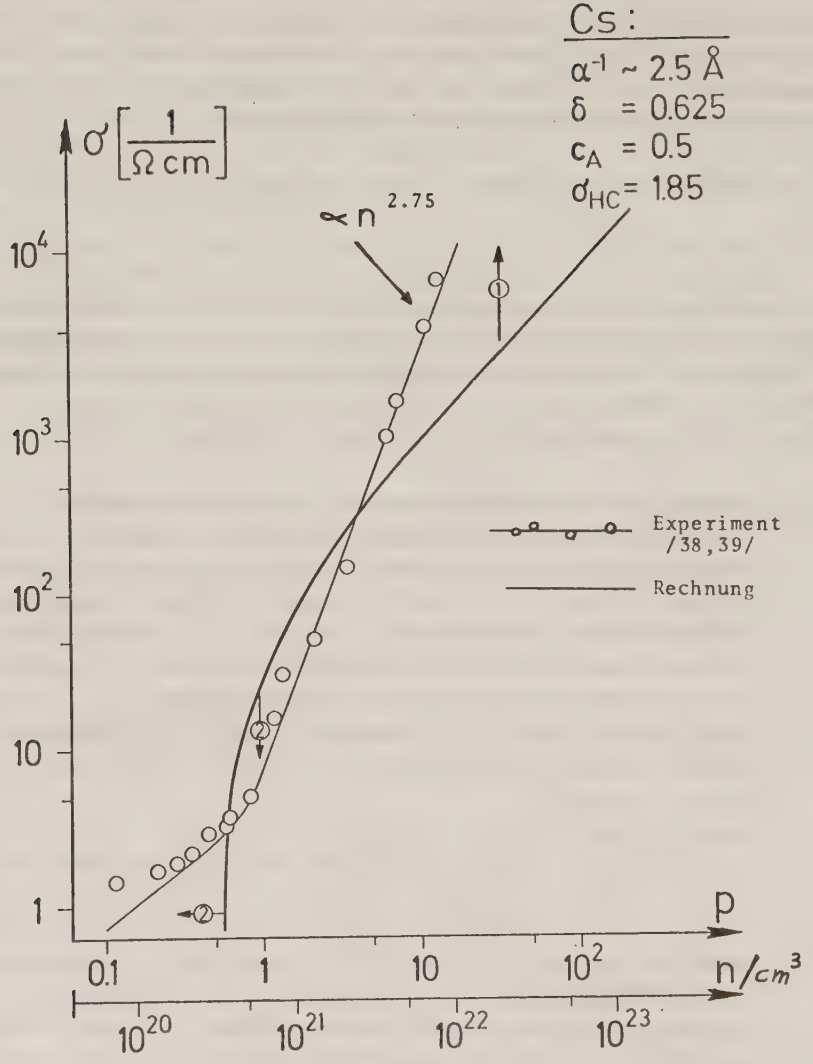


Abb. III.13 Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dichte n oder p (Limes T=0).

Zu 2 : Dieser Punkt bringt nun im Gegensatz zur Störstellenleitung eine weitere Verbesserung mit sich. Die Rechnung wurde hier im Limes $T = 0$ durchgeführt, während die Experimente bei $T = 2000^{\circ}$ C durchgeführt wurden. Die thermische Energie beträgt damit $kT \sim 0.2$ eV . Damit war die Bestimmung des Ferminiveaus mit dieser Unsicherheit von 0.2 eV gewichtet. Betrachtet man die skizzierte Zustandsdichte in Abhängigkeit von 2 extremen Dichten, Abb. III.14 , sieht man ein, daß durch den Temperatureinfluß für $p < 1$ das Ferminiveau noch weiter ins Gap rutschen würde, die zur Leitung beitragenden Zuständen also abnehmen würden, während bei $p > 1$ die Änderung der Fermienergie durch den Temperatureinfluß unmerklich sein wird. Für $p < 1$ würde sich damit die Leitfähigkeitskurve in Richtung ——②—→ verschieben. Durch den Temperatureinfluß wird sich jedoch das Gap früher überwinden lassen, was die Kurve entlang der p-Achse nach links verschieben wird.

Die Diskussion der Punkte 3-7 für die Störstellenleitfähigkeit kann auch hier sinngemäß übernommen werden.

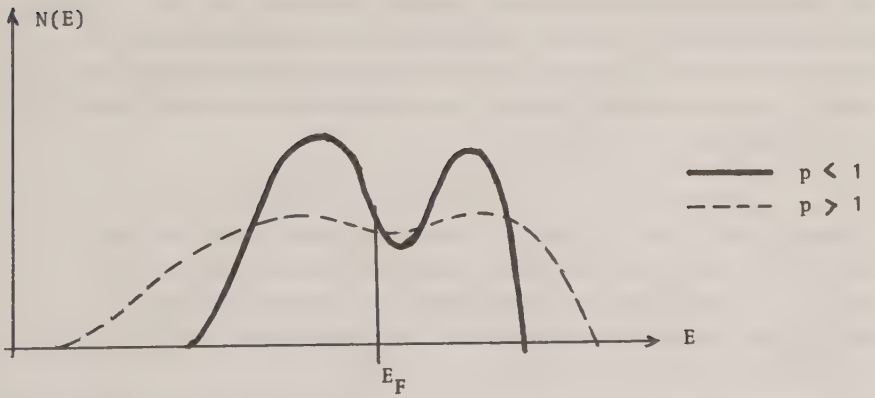


Abb. III.14 Darstellung des Zustandsdichteverlaufs für verschiedene Dichten $p \lessgtr 1$.

Die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit binärer flüssiger Legierungen soll später auf Legierungen angewendet werden. Experimente liegen vor /50/, wobei sich als erstes Legierungen von Übergangsmetallen (Cu,Ni...) anbieten. Die volle Berücksichtigung Legierungspartner abhängiger Überlappintegrale mit unterscheidlichen α_μ^{-1} und σ_{hc}^{μ} (μ =A,B) bedingt eine eingehende analytische Untersuchung, da dadurch keine einheitlichen dimensionslosen Dichten p mehr definiert werden können. Die Ergebnisse für die Selbstenergie sind jedoch schon gegeben (Anhang A) . Man erhält wieder Paare ineinander verschachtelter selbstkonsistenter Gleichungen für Σ_A , Σ_B und G_A , G_B .

Die Berechnung sollte aber wegen des hohen numerischen Aufwandes nur an wohlüberlegten Systemen versucht werden.

Ein weiterer Schritt zur Verbesserung der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit bestünde in der Möglichkeit sich über eine Kramers-Kronig Analyse /27/ mit

$$Re\ G(E) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Im\, G(E')}{E'-E}\, dE' \qquad \text{(III.148)}$$

die lokale Greensfunktion zu bestimmen, und damit die nichtlokale Greensfunktion G_{ij} zu berechnen. Durch die SSSA kann im Legierungsproblem höchstens eine 2-Peakstruktur erreicht werden, während Zustandsdichten flüssiger Metalle und Legierungen wesentlich mehr Struktur aufweisen /51,52/ .

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Erweiterung der MT-Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in der TBA mit der Hubbard-alloy-analogy auf ungeordnete Legierungen die Möglichkeit enthält, die Störstellenleitfähigkeit und die Leitfähigkeit von Cs-Dampf qualitativ zu erklären. Die Anwendung auf flüssige binäre Legierungen ist gegeben.

III. 5 Die Methode der Momente

Greensfunktionsmethoden zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit benötigen die Berechnung der elektronischen Zustandsdichte, wobei es notwendig war, die Zustandsdichte durch Mitnahme möglichst realistischer Korrelationen zu berechnen. Außerdem wurde nur der Limes T = 0 behandelt. Betrachtet man nun die elektrische Leitfähigkeit von Metalldämpfen im Temperaturbereich von 2000° C kann man auch einen anderen Zugang zur Leitfähigkeit wählen.

Bei Messungen der elek. Leitfähigkeit an Metall-Dämpfen im überkritischen Bereich hat man die Möglichkeit, die Dichte zu variieren, ohne Phasenübergänge zu erhalten /38-42/. Diese Möglichkeit einer großen Dichtevariation legt wieder die Beschreibung des Systems durch die TBA nahe. Der Hamiltonoperator ist wieder gegeben mit

$$H = \sum_{i,j} H_{ij}\, c_i^{+} c_j \qquad \text{(III.149)}$$

Wählt man nun den Limes $kT \gg \Delta B$ (= Bandbreite des TB-Bandes) so sieht man, daß die Struktur der Zustandsdichte uninteressant ist, da ja die thermische Unordnung größer als die Bandbreite ist. Diese Annahme erleichtert nun die Berechnung der Strom-Strom-Korrelationsfunktion in der Kubo-Formel .

Die Kubo-Formel für $\sigma_{xx}(\omega)$ ist gegeben mit /26/ zu

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{\Omega} \int_0^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} \int_0^{\beta} d\lambda \, \langle\langle J_x(-i\lambda)\, J_x(t) \rangle\rangle \qquad \text{(III.150)}$$

oder in analoger Umrechnung /26,42/

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta\omega}}{2\omega\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_x(t)\, J_x(0) \rangle\rangle \, e^{-i\omega t}\, dt \qquad \text{(III.151)}$$

wobei $\hbar = 1$ gesetzt wurde.

Der Stromoperator ist äquivalent zu (III.11) gegeben mit

$$\vec{J} = -ie \sum_{ij} \vec{R}_{ij} H_{ij} c_i^+ c_j \qquad \text{(III.152)}$$

Man kann nun die Strom-Strom-Korrelationsfunktion

$$\langle\langle J_x(t) J_x(0) \rangle\rangle = Tr\, \rho_0 J_x(t) J_x(0) \qquad \text{(III.153)}$$

mit

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta H}}{Tr\, e^{-\beta H}} \qquad \text{(III.154)}$$

als statistischen Operator im thermischen Gleichgewicht mit H als Hamiltonoperator berechnen. Im Limes $kT \gg \Delta B$ nähert man ρ_0 durch /43/

$$e^{-\beta H} \approx 1 \qquad \text{(III.155)}$$

Aus (III.151) erhält man damit mit $\omega \to 0$

$$\sigma_{xx}(0) = \frac{1}{\Omega} \int_0^\infty \bar{\Phi}(t)\, dt \qquad \text{(III.156)}$$

wobei $\bar{\Phi}(t)$ gegeben ist mit

$$\bar{\Phi}(t) = \frac{1 - e^{-\beta\omega}}{\omega} \langle\langle J_x(t) J_x(0) \rangle\rangle \Big|_{\omega \to 0} \qquad \text{(III.157)}$$

$$= \frac{1}{kT} \frac{Tr\, e^{-\beta H} J_x(t) J_x(0)}{Tr\, e^{-\beta H}}$$

$$\bar{\Phi}(t) = \frac{1}{kT} \cdot \frac{\phi_{xx}(t)}{Tr\, 1} \qquad \text{(III.158)}$$

$$\phi_{xx}(t) = Tr\, J_x(t) J_x(0) = \langle J_x(t) J_x(0) \rangle \qquad \text{(III.159)}$$

Zur Berechnung von $\phi_{xx}(t)$ wird nun die Momentenmethode gewählt /43/ . Die Zeitabhängigkeit der Stromoperatoren $J_x(t)$ ist im Heisenberg-Bild gegeben zu

$$J_x(t) = O_{HB}\, J_x\, O_{HB}^{+} \qquad O_{HB} = e^{iHt} \qquad J_x(t=0) = J_x \tag{III.160}$$

Man erhält nun für die Korrelationsfunktion $\langle J_x(t)\, J_x \rangle$ mittels

$$e^{iHt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(iHt)^n}{n!} \tag{III.161}$$

$$\langle J_x(t)\, J_x \rangle = \langle J_x J_x \rangle + it\left[\langle J_x H J_x \rangle - \langle J_x^2 H \rangle\right] - t^2\left[\tfrac{1}{2}\langle J_x H^2 J_x \rangle + \tfrac{1}{2}\langle J_x^2 H^2 \rangle - \langle J_x H J_x H \rangle\right] + \ldots \tag{III.162}$$

Die Faktoren zu ungeraden Potenzen in der Zeit t^{2n+1} fallen weg, während man die Faktoren zu den Potenzen t^{2n} Momente nennt. Es gilt damit als Definitionsgleichung für die Momente

$$\frac{\phi_{xx}(t)}{\phi_{xx}(0)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} M_{2n}\, t^{2n} \tag{III.163}$$

$$M_{2n} = \frac{1}{\phi_{xx}(0)} (-1)^n \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \phi_{xx}(t)\Big|_{t=0} \tag{III.164}$$

Die Momente M_2 und M_4 sind damit gegeben zu

$$M_2 = 2 \cdot \frac{\langle J_x [J_x H] H \rangle}{\langle J_x J_x \rangle} \tag{III.165}$$

$$M_4 = 2 \cdot \frac{\langle H^4 J_x^2 \rangle + 3\langle H^2 J_x H^2 J_x \rangle - 4\langle H^3 J_x H J_x \rangle}{\langle J_x J_x \rangle} \tag{III.166}$$

wobei die Dimension der Momente in Einheiten pro $\hbar^{2n}$ gerechnet werden muß. Es besteht nun die Möglichkeit das zeitliche Verhalten der Korrelationsfunktion $\phi_{xx}(t)$ in zwei verschiedene Näherungen für die Linienform zu beschreiben /45/ .

1. Gauss-Linienform :

$$\phi_{xx}(t) = \phi_{xx}(0)\, e^{-\frac{M_2}{2} t^2} \qquad \text{(III.167)}$$

Die Gauss-Linienform erhält man für Korrelationen mit Langzeit - gedächtnis (Relaxationszeit $\tau_c >> t$) /45,46/ . Um die Gauss-Linienform aus der Entwicklung von $\phi_{xx}(t)$ zu erhalten, müssen alle Momente zu M_2 eine bestimmte Beziehung haben . Es muß gelten

$$\frac{M_{2n}}{M_2^{\,n}} = (2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)\ldots\ldots 3\cdot 1 \qquad \text{(III.168)}$$

Das Zeitverhalten einer Gauss-Linienform ist damit mit Kenntnis des 2.Momentes und der Gültigkeit von (III.168) gegeben.

Die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich aus (III.156,167) zu

$$\sigma_{xx}(0) = \frac{1}{\Omega\, kT \cdot Tr1} \int_0^\infty \phi_{xx}(0)\, e^{-\frac{M_2 t^2}{2}}\, dt$$

$$\sigma_{xx}(0) = \frac{\phi_{xx}(0)}{\Omega\, kT\, Tr1} \sqrt{\frac{\pi}{2M_2}} \qquad \text{(III.169)}$$

Das 2. Moment ist gegeben mit

$$M_2 = 2 \cdot \frac{\langle J_x [J_x H] H \rangle}{\langle J_x J_x \rangle} \qquad \text{(III.170)}$$

und wurde im Anhang F berechnet zu

$$M_2 = 2 \cdot \frac{\sum_{rs}{}' x_{rs} H_{rs} \left[\sum_{ej} x_{sj} H_{sj} H_{er} H_{je} - \sum_{ij} x_{ij} H_{ij} H_{jr} H_{si} \right]}{\sum_{ij}{}' x_{ij} H_{ij} x_{ji} H_{ji}} \qquad \text{(III.171)}$$

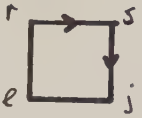
Berechnet man nun das 2.Moment für den geordneten Festkörper unter Berücksichtigung von nur nächsten Nachbarnüberlapp V , erhält man in diagrammatischer Schreibweise mit

$x_{ij}H_{ij}$:

H_{ij}:

und mit $x_{ij}=a$, $H_{ij}=V$

$$\langle J_x [J_x H] H \rangle =$$



$$V^4 \sum_{rsej} x_{rs} x_{sj} = 0$$

$$-$$

$$-V^4 \sum_{rsij} x_{rs} x_{ij} = 8NV^4a^2$$

$$+$$

$$V^4 \sum_{rse} x_{rs} x_{sr} = -10NV^4a^2$$

$$+ 2$$

$$2V^4 \sum_{rs} x_{rs} x_{sr} = -4NV^4a^2$$

$$+ 3$$

$$3V^4 \sum_{rsj} x_{rs} x_{sj} = 6NV^4a^2$$

$$\langle J_x [J_x H] \rangle = 0 \qquad 0$$

(III.172)

Damit verschwindet auch das 2.Moment, während die Leitfähigkeit gegen unendlich geht, was ja dem Ergebnis beim periodischen Festkörper entspricht.

2. Die Lorentz - Linienform ($\tau_c \ll t$)

$$\phi_{xx}(t) = \phi_{xx}(0)\, e^{-\delta t} \qquad \text{(III.173)}$$

Für diese Linienform kann nun $\phi_{xx}(t)$ nicht mehr über Momente M_{2n} ausgedrückt werden. Betrachtet man die Fouriertransformierte von $e^{-\delta t}$, erhält man /44/

$$f(\omega) = \frac{\delta}{\pi\,(\delta^2 + \omega^2)} \qquad \text{(III.174)}$$

Alle Momente M_{2n} divergieren für diese Verteilungsfunktion. Um endliche Momente zu erhalten, muß die Lorentz-Funktion bei endlichem ω abgeschnitten werden. Mit $\omega \leq \alpha$ und $\alpha \gg \delta$ erhält man /43,44/

$$M_2 = \frac{2\alpha\,\delta}{\pi} \qquad M_4 = \frac{2\alpha^3\,\delta}{3\pi} \qquad \text{(III.175)}$$

Man erhält damit als (M_4/M_2^2) - Verhältnis

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\pi\alpha}{6\delta} \qquad \text{(III.176)}$$

und für δ

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{M_2^3}{M_4}} \qquad \text{(III.177)}$$

Als Leitfähigkeit ergibt sich aus (III.156,158,173)

$$\tilde{\sigma}_{xx}(0) = \frac{\phi_{xx}(0)}{\Omega\, kT \cdot Tr\,1} \cdot \frac{1}{\delta} \qquad \text{(III.178)}$$

Das Entscheidungskriterium, welche Linienform nun gewählt werden kann, ist in 1.Näherung das (M_4/M_2^2)- Verhältnis. Für beide Linienformen gilt

Gauss : $\dfrac{M_4}{M_2^2} \simeq 3$ Lorentz : $\dfrac{M_4}{M_2^2} \gg 3$

(III.179)

III.5.1 Die elektrische Leitfähigkeit mit der Momentenmethode bei struktureller Unordnung .

Der Ausdruck für die Leitfähigkeit

$$\sigma_{xx}(0) = \frac{1}{\Omega kT \cdot Tr\,1} \int \phi_{xx}(t)\,dt \qquad \text{(III.180)}$$

gilt äquivalent zum Ergebnis der Kubo-Formel (III.15) für eine bestimmte Konfiguration der sites $\{ \vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots \vec{R}_N \}$. Die makroskopische relevante Größe ist damit wieder die konfigurationsgemittelte Leitfähigkeit

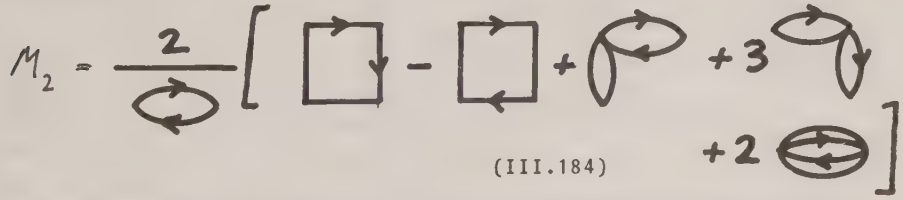
$$\langle \sigma_{xx}(0) \rangle_c = \frac{1}{\Omega kT \cdot Tr\,1} \int \langle \phi_{xx}(t) \rangle_c \, dt \qquad \text{(III.181)}$$

Als erste Näherung für $\langle \phi_{xx}(t) \rangle_c$ erhält man für beide Linienformen

Gauss : $$\langle \phi_{xx}(t) \rangle_c = \langle \phi_{xx}(0) \rangle_c \, e^{-\frac{\langle M_2 \rangle_c}{2} t^2} \qquad \text{(III.182)}$$

Lorentz : $$\langle \phi_{xx}(t) \rangle_c = \langle \phi_{xx}(0) \rangle_c \, e^{-\langle \delta \rangle_c t} \qquad \text{(III.183)}$$

Betrachtet man M_2 in diagrammatischer Schreibweise, erhält man nach Anhang



(III.184)

Es treten damit 4-site, 3-site- und 2-site-Beiträge auf, wodurch nahe liegt, daß die Kirkwood-Entkopplung versucht wird. Wir wählen für die Paarkorrelationsfunktion g(r) das Hard-core-Modell aus Abb. II.3

$$g(R) = \begin{cases} 1 & R \geq R_{hc} \\ 0 & R < R_{hc} \end{cases}$$

$$g(\vec{k}) = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) + \frac{4\pi}{k} \cdot \frac{\partial}{\partial k} \frac{\sin R_{hc} k}{k}$$

$$= (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) + f(k) \qquad \text{(III.185)}$$

Für das Überlappintegral H_{ij} wählen wir als einfachsten Fall

$$H_{ij} = -I_0 e^{-\alpha R_{ij}}$$

$$\tilde{H}_{\vec{k}} = -I_0 \int_{R_{hc}}^{\infty} e^{-\alpha R + i\vec{k}\vec{R}} \, d\vec{R} \qquad \text{(III.186)}$$

Verwendet man wieder die dimensionslosen Größen $k = \alpha t$ und $\sigma_{hc} = R_{hc}\alpha$, erhält man analog zu (II.75)

$$\tilde{H}(t) = -\frac{4\pi I_0}{\alpha^3} \frac{e^{-\sigma_{hc}}}{(1+t^2)^2} \left[\cos \sigma_{hc} t \left(B_1 t^2 + B_2 \right) + \sin \sigma_{hc} t \left(B_3 t + \frac{B_4}{t} \right) \right] \qquad \text{(III.187)}$$

$$B_1 = \sigma_{hc} \qquad B_3 = \sigma_{hc} - 1$$

$$B_2 = \sigma_{hc} + 2 \qquad B_4 = \sigma_{hc} + 1$$

$$\frac{\partial \tilde{H}(t)}{\partial t} = \frac{4\pi I_0}{\alpha^3} \cdot \frac{e^{-\sigma_{hc}}}{(1+t^2)^3} \left[\sin \sigma_{hc} t \left(C_1 + C_2 t^2 + C_3 t^4 + C_6 t^5 \right) - \cos \sigma_{hc} t \left(C_5 t - C_6 t^3 - \frac{C_7}{t} \right) \right]$$

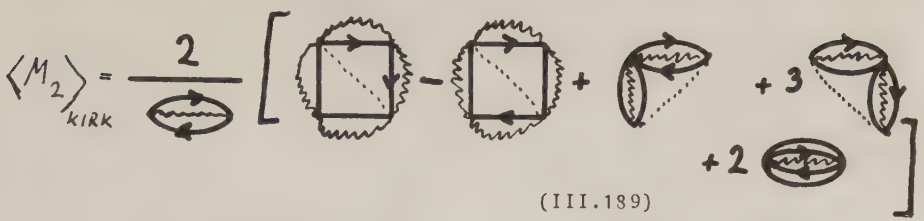
$$C_1 = \sigma_{hc}^2 + 6\sigma_{hc} + 6 \qquad C_5 = -2\sigma_{hc}^2 + 2\sigma_{hc} + 8$$

$$C_2 = 2\sigma_{hc}^2 + 5\sigma_{hc} - 3 \qquad C_6 = -\sigma_{hc}^2 + 3\sigma_{hc}$$

$$C_3 = \sigma_{hc}^2 \qquad C_7 = -\sigma_{hc}^2 - \sigma_{hc}$$

$$C_4 = \sigma_{hc} + 1 \qquad \text{(III.188)}$$

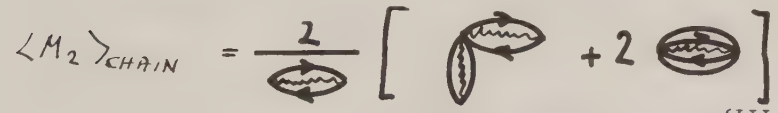
Die Kirkwood-Näherung ist nach Anhang F gegeben mit



(III.189)

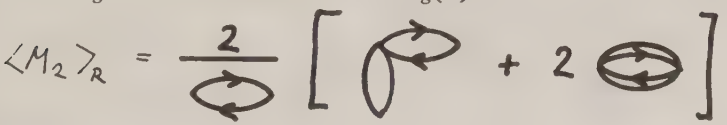
wobei ..... die Korrelationslinie f(k) aus (III.185) bedeutet.

Das 2.Moment in der Chain-Entkopplung vereinfacht sich zu



(III.190)

und ergibt im random Fall mit g(R) = 1



(III.191)

Betrachtet man zuerst den random Fall, erhält man als p-Abhängigkeit des 2.Momentes ($\sigma_{hc} = 0$)

$$\langle M_2 \rangle_R = 2 \; \frac{p^3 \bar{I}_0^4 S_3^R + p^2 \bar{I}_0^4 S_2^R}{p^2 \bar{I}_0^2 S_J^R} \qquad \text{(III.192)}$$

mit $S_3^R = 0.188$ (3-site-Beitrag)

$S_2^R = 0.375$ (2-site-Beitrag)

$S_J^R = 3$ (von $\langle J_x J_x \rangle$)

Man erhält damit

$$\langle M_2 \rangle_R = 2 \bar{I}_0^2 \cdot \frac{p S_3^R + S_2^R}{S_J^R} \qquad \text{(III.193)}$$

In der Chain-Entkopplung erhält man mit $\alpha^{-1} \sim 1.25 \mathring{A}$, $\sigma_{hc} = 4$

$$\langle M_2 \rangle_{ch} = 2 I_0^2 \frac{p S_3^{ch} + S_2^{ch}}{S_J^{ch}} \qquad \text{(III.194)}$$

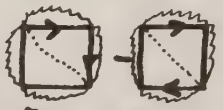
mit $S_3^{ch} = 2.569 \cdot 10^{-4}$

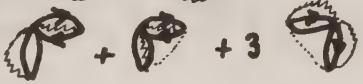
$S_2^{ch} = 1.501 \cdot 10^{-4}$

$S_J^{ch} = 0.298$

In der Kirkwood-Näherung erhält man äquivalent

$$M_{2,KIRK} = 2 I_0^2 \frac{p^2 S_{4,KIRK} + p S_{3,KIRK} + S_{2,KIRK}}{S_J^{KIRK}} \qquad \text{(III.195)}$$

mit $S_4^{kirk} \propto$  $= -1.032 \cdot 10^{-4}$

$S_3^{kirk} \propto$  $= 9.143 \cdot 10^{-5}$

$S_2^{kirk} = S_2^{ch} = 1.501 \cdot 10^{-4}$

$S_J^{kirk} = S_2^{ch} = 0.298$

Als p-Abhängigkeiten des 2.Momentes M_2 kann man daher erwarten :

random, chain-Korrelation	$p < 1$	$M_2 \sim$ const
	$p > 1$	$M_2 \propto p$

(III.196)

Kirkwood-Korrelation	$p < 1$	$M_{2,kirk} = M_{2,ch} =$ const
	$p \gtrsim 1$	$M_{2,kirk} \prec p$
	$p \gg 1$	$M_{2,kirk}$ fällt ab

Abb. III.15 zeigt nun das erwartete Verhalten. Die Abnahme von $M_{2,kirk}$ ist zu erwarten, da man sich durch Vermehrung der berücksichtigten Korrelationen auf den Limes des geordneten Gitters zu bewegt. In der verwendeten Näherung wird $M_{2,kirk} < 0$, wobei die Verhalten durch die einfache Annahme des Hard-core-Modells für

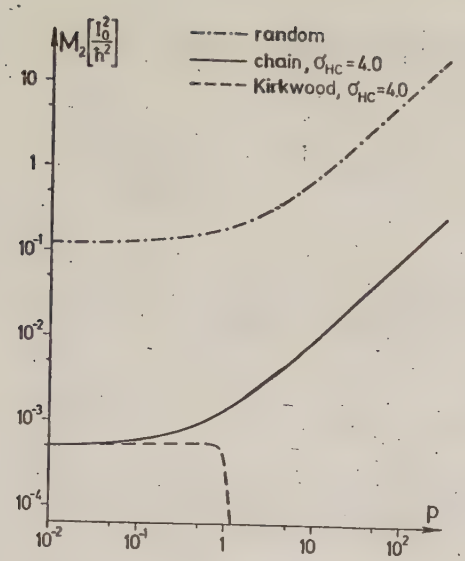


Abb. III.15 $\langle M_2 \rangle_c$ in Abhängigkeit von der Dichte für verschiedene Korrelationen

---

g(R) und durch die Vernachlässigung der 4-site-Beiträge

(III.197)

bedingt ist. Die numerische Lösung dieser beiden Diagramme ist in vertretbaren Rechenzeiten nicht möglich.

Die Entscheidung der Wahl für die Linienformen der Korrelationsfunktion ergibt sich aus dem Verhältnis

$$\frac{\langle M_4 \rangle_c}{\langle M_2 \rangle_c^2}$$

wobei $\langle \ldots \rangle$ die Konfigurationsmittelung bezeichnet (random, Chain ,.) , wobei aber $\langle M_4 \rangle_c$ nicht in der Kirkwood-Näherung berechnet werden konnte. Abb. III.16 zeigt nun das $\langle M_4 \rangle_c / \langle M_2 \rangle_c^2$ - Verhältnis für die random- und Chain-Näherung (σ_{hc} = 4, 7.56). Man sieht also, daß die Notwendigkeit des Einbaus von Korrelationen den Gültigkeitsbereich einer Gauss-Linienform einschränkt.

Man erhält damit als elektrische Leitfähigkeit im Limes einer Gauss-Linienform aus (III.181,182,199)

$$\frac{\sigma_{xx}(0)}{\frac{2e^2\alpha}{\hbar}} = I_0[eV] \cdot 0.7538 \cdot \mathcal{F}_{18} \cdot \frac{p^2}{\sqrt{\langle M_2\rangle_c}} \qquad \text{(III.201)}$$

Mit der Dichteabhängigkeit von $\langle M_2\rangle_{ch}$ aus (III.196) erhält man damit als Dichteabhängigkeit der elek.Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} p &< 1 \qquad & \sigma_{xx}(0) &\propto p^2 \\ p &> 1 \qquad & \sigma_{xx}(0) &\propto p^{3/2} \end{aligned} \qquad \text{(III.202)}$$

Den Gültigkeitsbereich der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Modell schränkt aber noch die ursprüngliche Annahme $kT \gg \Delta B$ ein. Es gilt damit

$$n\int_0^\infty |H(R)|\, g(R)\, dR \ll kT \Rightarrow n\tilde{H}(\vec{k}=0) \ll kT \qquad \text{(III.203)}$$

wobei $\tilde{H}(\vec{k}=0)$ aus (III.187) gegeben ist zu

$$\tilde{H}(\vec{k}=0) = \frac{4\pi I_0}{\alpha^3} e^{-\sigma_{hc}}\left[\sigma_{hc}^2 + 2\sigma_{hc} + 2\right] \qquad \text{(III.204)}$$

Man erhält damit als erlaubten Dichtebereich für die Gauss-Linienform

σ_{hc}	4	7.56
$p \ll$	$\frac{3.3}{I_0}$	$\frac{41}{I_0}$

I_0 in eV

Der Gültigkeitsbereich für Cäsium wäre damit bei einer Ionisierungsenergie $I_0 = 3.9$ eV für die Gauss-Linienform $p \lesssim 1$. Demnach wäre die Möglichkeit der Anwendung der Momentenmethode auf Cäsium nur auf einen kleinen Dichtebereich beschränkt, wobei außerdem die Dichteabhängigkeit der elek.Leitfähigkeit mit p^2 gegeben ist, während der experimentelle Trend für $p > 1$ durch $p^{2.75}$ und für $p < 1$ durch $p^{0.3 - 0.5}$ gegeben ist.

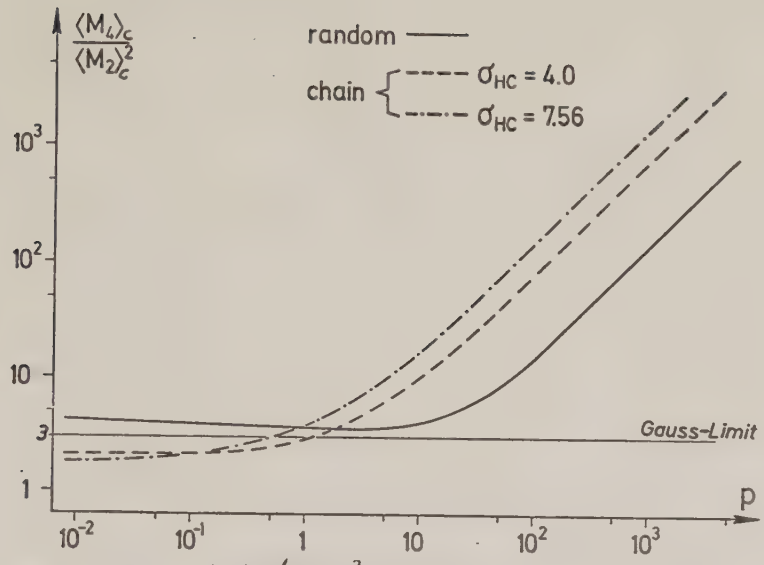


Abb. III.16 $\langle M_4\rangle_c / \langle M_2\rangle_c^2$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Dichte p .

Man erhält also die Gauss-Bedingung $\langle M_4\rangle_c / \langle M_2\rangle_c^2 = 3$ für die Korrelationen :

random :	$\sigma_{hc} = 0$	$0 < p \leq 10$
Chain :	$\sigma_{hc} = 4$	$0 < p \leq 2$
	$\sigma_{hc} = 7.56$	$0 < p \leq 1$

(III.198)

Berechnet man für die Gauss-Linienform die elektrische Leitfähigkeit erhält man mit Anhang F aus (F. 25)

$$\langle \phi_{xx}(0)\rangle = \langle J_x^2\rangle = e^2 n^2 \Omega \int_{R_{hc}}^{\infty} d\hat{R}\, x^2 H^2(R)$$

$$\langle \phi_{xx}(0)\rangle = \frac{e^2 \Omega I_o^2 \alpha \rho^2}{3 \cdot 2^{10} \pi} \cdot F_{18} \qquad \text{(III.199)}$$

wobei F_{18} gegeben ist mit

$$F_{18} = e^{-2\sigma_{hc}} \left[3 + 3\sigma_{hc} + 6\sigma_{hc}^2 + 4\sigma_{hc}^3 + 2\sigma_{hc}^4 \right] \qquad \text{(III.200)}$$

Es besteht nun die Hoffnung, durch Mitnahme der Kirkwood-Näherung diese p^2-Abhängigkeit zu erhöhen, wobei $M_{2,kirk}$ nach Abb. III.15 mit zunehmender Dichte abnimmt. Um nun den Gauss-Limes verwenden zu können, müßte man zuerst das (M_4/M_2^2)-Verhältnis in der Kirkwood-Näherung untersuchen. Das 4.Moment $M_{4,kirk}$ kann man nun aus numerischen Gründen auch nicht angenähert ausrechnen. Es wird daher zu einer Abschätzung das Verhältnis $(M_{4,ch}/M_{2,kirk}^2)$ verwendet, wobei die Gauss-Bedingung für $p \leq 0.5$ realisiert war. Aus der Abb. III.16 sieht man jedoch, daß $M_{2,kirk}$ erst bei $p > 0.8$ sich in seiner p-Abhängigkeit von $M_{2,ch}$ unterscheidet. Durch die Vernachlässigung der vollkorrelierten 4-site-Beiträge (III.197) fällt nun $M_{2,kirk}$ ziemlich steil ab und wird auf Grund der Vernachlässigung sogar negativ. Es wurde vorher gezeigt, daß das 2.Moment für den periodischen Festkörper verschwindet. Durch Mitnahme immer genauerer Korrelationen müßte das 2. Moment ebenfalls nach Null gehen, und kann nicht negativ werden.

Trotz Einbau der Kirkwood-Korrelation konnte damit die quadratische Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit nicht auf eine Abhängigkeit p^m mit $m > 2$ erhöht werden.

Für Dichte $p > 10$ muß als Linienform praktisch immer die Lorentzform gewählt werden, Abb. III.16 . Die Leitfähigkeit in diesem Grenzfall ergibt mit (III.178,199) zu

$$\frac{\sigma_{xx}(0)}{\frac{2e^2\alpha}{\hbar}} = I_0[eV] \cdot 0.85 \cdot F_{18} \frac{\rho^2}{T \cdot \delta} \qquad \text{(III.205)}$$

Aus Abb.III.17 sieht man weiters die Dichteabhängigkeit von δ, das kaum von der Dichte abhängt. Man sieht damit aus (III.205) , daß die elektrische Leitfähigkeit im Limes der Lorentz-Linienform praktisch immer quadratisch von der Dichte p abhängt.

Eine genauere Kenntnis der Korrelationsfunktion $\phi_{xx}(t)$ bedingt die Kenntnis höherer Momente als nur M_2 und M_4 . Vom Korrelationsstandpunkt wäre es dabei nur mehr möglich, die random Näherung durchzuführen, wobei sich die Anzahl der zu berechnenden Diagramme immer ungefähr um den Faktor 8-10 erhöht.

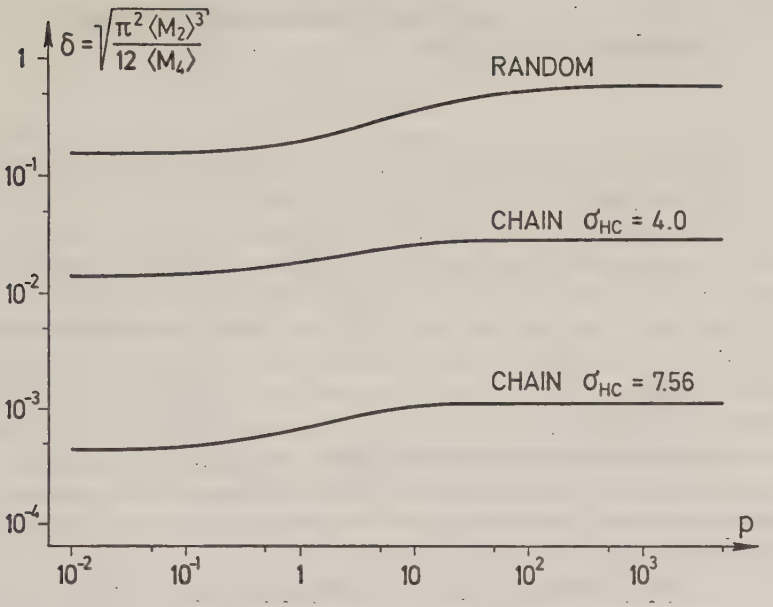


Abb. III.17 Abfallkonstante δ der Lorentz-Linienform in Abhängigkeit von der Dichte p .

Die Momentenmethode hat durch die ursprüngliche Bedingung $kT \gg \Delta B$ ein sehr beschränktes Anwendungsgebiet. Es ist nun denkbar, wiederum durch Berücksichtigung einer Zustandsdichte mit 2-Peak-Struktur diese Beschränkung zu umgehen, da nur Ladungsträger in der Umgebung des Ferminiveaus zur Leitung beitragen. Dadurch kann man diese Bedingung umdeuten zu $kT \gg \Delta B_f$, wobei ΔB_f die Bandbreite der um das Ferminiveau gelegenen und zur Leitung beitragenden Zustände bezeichnet.

IV ANDERE ZUGÄNGE ZUR ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT UNGEORDNETER SYSTEME

Bei der Beschreibung von Transportvorgängen hängt die Wahl des theoretischen Formalismus vom Verhältnis der mittleren freien Weglänge L zum mittleren Atomabstand a ab. Als Test für die Gültigkeit der Leitfähigkeitstheorie wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dichte gewählt. Die Möglichkeit, die Trägerdichte über einen großen Bereich variieren zu können, liegt ja bei dotierten Halbleitern /29,30/ und bei Metalldampfen /38-41, 55/ vor. Sowohl bei den dotierten Halbleitern als auch bei den Metalldämpfen kann bei der Dichtevariation innerhalb einer relativ engen Dichtebereiches eine drastische Änderung des Leifähigkeits-verhaltens beobachtet werden. Diese Änderungen in der Leitfähigkeit sind nicht diskontinuierlich am Metall/Nichtmetall-Übergang, sondern kontinuierlich und erstrecken sich über mehrere Größenordnungen. Dieses Verhalten läßt nun auf folgende Leitungsmechanismen schließen :

1. Metallische Leitung	$L \gg a$	$n > n_c$
2. Diffusionsleitung	$L \sim a$	$n_p < n < n_c$
3. Perkolation		$n < n_p$

wobei n_c die Dichte um den Metall/Nichtmetall-Übergang und n_p das Einsetzen der Perkolationsleitung bezeichnet.

1. Der metallische Bereich : $L \gg a$

Hier wird man zuerst mit der Streutheorie arbeiten. Im Modell fast freier Elektronen gelangt man damit zur Ziman-Theorie . In der TBA muß man auf die Kubo-Formel zurückgreifen. Die MT-Theorie ergab eine lineare bis sublineare Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit, wobei der Einbau von Korrelationen diese Dichteabhängigkeit nicht änderte. Betrachtet man nun den von MT benutzten Zugang zur Leit - fähigkeit ergibt sich

$$\sigma \propto \mathcal{F}(E) = -\frac{1}{32\pi^5} \int d\vec{k} \left(\frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right)^2 \cdot \left[\frac{n}{E^+ - n H_{\vec{k}} - \Sigma^+} - \frac{n}{E^- - n H_{\vec{k}} - \Sigma^-} \right]^2 \qquad \text{(IV.1)}$$

Im Limes niederer Dichten erhält man daraus

$$F(E \propto \int d\vec{k} \left(n \frac{\partial H_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \right)^2 I_m^2 G(E_F) \qquad \text{(IV.2)}$$

Die lineare Dichteabhängigkeit in diesem Bereich, Abb. III.5, erhält man aus der p-Abhängigkeit der Zustandsdichte. Man sieht in Abb.IV.1 , daß die Zustandsdichte $N(w_f)$ bei niederen Dichten $p \prec 1$ steil abnimmt mit $N(w_f) \propto p^{-m}$ mit $m \sim 1/2$.
Die lineare Dichteabhängigkeit für $p \succ 1$ erkennt man aus den Beiträgen zur Leitfähigkeit aus (IV.1)

$$\frac{1}{E^{\pm} - n H_{\vec{k}} - \Sigma^{\pm}(E)} \qquad \text{(IV.3)}$$

Diese Greensfunktion kann als Dyson-Reihe aufgefaßt werden, wobei $G^{\pm} = (E^{\pm} - nH_{\vec{k}})^{-1}$ die Rolle des phasenkohärenten Propagators übernimmt,

$$\frac{1}{E^{\pm} - n H_{\vec{k}} - \Sigma^{\pm}(E)} = \frac{1}{E^{\pm} - n H_{\vec{k}}} + \frac{1}{E^{\pm} - n H_{\vec{k}}} \Sigma^{\pm} \frac{1}{E^{\pm} - n H_{\vec{k}} - \Sigma^{\pm}(E)}$$

während die Streuungen durch die Selbstenergien $\Sigma^{\pm}$ beschrieben

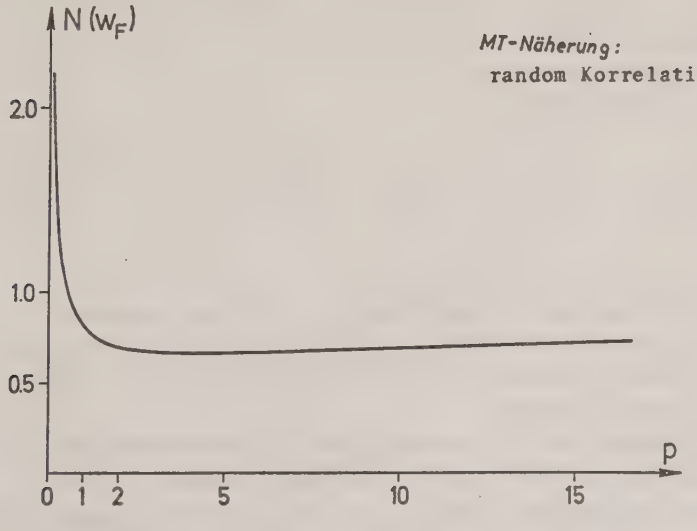


Abb. IV.1 Zustandsdichte $N(w_f)$ in Abhängigkeit von p

werden, wobei die Selbstenergien $\Sigma^{\pm}$ als Korrekturen zur Energie $\epsilon(\vec{k}) = n\Pi_{\vec{k}}$ gegeben sind. Die Zustansdichte ist im Bereich $p > 1$ praktisch konstant, die Linearität der elek. Leitfähigkeit ist daher auf die kohärenten Eigenschaften von $n\Pi_{\vec{k}}$ zurückzuführen, wobei die Kohärenz den Charakter der Wellen - funktionen als extended bestimmt.

2. Der Diffusionsbereich wurde von Mott /1,3/ und Hindley/56/ beschrieben. Geht man noch einmal zur Kuboformel (III.151) zurück

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta\omega}}{2\omega\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle J_x(t)\, J_x(0) \rangle\, e^{-i\omega t}\, dt \qquad \text{(IV.4)}$$

erhält man mit dem Stromoperator ($\hbar = 1$)

$$J_x = -ie \sum_{ij} x_{ij} H_{ij} c_i^{+} c_j \qquad \text{(IV.5)}$$

im Falle der Gleichstromleitfähigkeit /20/

$$\sigma_{xx}(0) = \frac{\pi}{\Omega} \int dE \sum_{\mu\nu} J_{\mu\nu} J_{\nu\mu}\, \delta(E - E_\nu)\, \delta(E - E_\mu) \left[-\frac{df}{dE} \right] \qquad \text{(IV.6)}$$

Mott ersetzt nun das Matrixelement des Stromoperators $J_x^{\mu\nu}$ durch ein gemitteltes $\langle J_x^{\mu\nu} \rangle_{av}$ und man erhält mit der Zustandsdichte

$$N(E) = \sum_{\mu} \delta(E - E_\mu) \qquad \text{(IV.7)}$$

als statische Leitfähigkeit

$$\sigma_{xx}(0) \propto \frac{1}{\Omega}\, N^2(E_f) \left/ \langle J_x^{\mu\nu} \rangle_{av} \right/^2 \qquad \text{(IV.8)}$$

mit $\langle J_x^{\mu\nu} \rangle_{av} = \langle\langle \mu \,|\, J_x \,|\, \nu \rangle\rangle_{av}$ als Matrixelement zwischen Wellenfunktion $|\mu\rangle$, die exakte Einteilchen-Zustände im ungeordneten System beschreiben sollten. Die Mott'sche Näherung hängt damit wieder vom Quadrat der Zustandsdichte ab. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Hindley /56/ verwendete nun die Random-phase-Näherung (RPA). Zur Berechnung der elek. Leitfähigkeit entwickelt man die Elektronen-Wellenfunktionen nach an den sites n lokalisierten

Wellenfunktionen $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_n)$

$$|\mu\rangle = \sum_n a_{n\mu}\, \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n a_{n\mu}\, |n\rangle \tag{IV.9}$$

Für den Fall eines periodischen Systems wären die $a_{n\mu}$ ebene Wellen $\exp(i\vec{k}\vec{R}_n)$ und die $|n\rangle$ Wannierfunktionen. Im ungeordneten System werden die Amplituden $a_{n\mu}$ von site zu site variieren, wobei keine Phasenbeziehung bestehen wird. Damit beschreibt man ja gerade den Fall $L \sim a$, wodurch die Phasenbeziehung verloren wurde, und die Bewegung der Elektronen völlig unkorreliert abläuft. Betrachtet man nun das Strommatrixelement

$$\langle \mu | J_x | \nu \rangle = \sum_{nm} a^*_{n\mu}\, a_{m\nu}\, \langle n | J_x | m \rangle \tag{IV.10}$$

erhält man als gemittelten Beitrag zur Leitfähigkeit

$$\left\langle |\langle \mu | J_x | \nu \rangle|^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \sum_{\substack{nm \\ n'm'}} a^*_{n\mu}\, a_{n'\nu}\, a^*_{m\nu}\, a_{m'\mu} \cdot \langle n | J_x | n' \rangle \langle m | J_x | m' \rangle \right\rangle_{av} \tag{IV.11}$$

Da nun die Phasenamplituden unkorreliert sind, werden gleich viele entgegengesetzte Phasenvektoren auftreten, deren Beträge sich aufheben. Die RPA ergibt damit nur nichtverschwindende Beiträge für $n' = m$ und $n = m'$ bei $\mu \neq \nu$. Man erhält damit /56/

$$\langle |a_{n\mu}|^2 \rangle_{av} = \frac{1}{N} \tag{IV.12}$$

$$\left\langle |\langle \mu | J_x | \nu \rangle|^2 \right\rangle_{av} = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{nm} |\langle n | J_x | m \rangle|^2 \right\rangle_{av} = \overline{D}^2 \tag{IV.13}$$

Betrachtet man nun den Beitrag $\langle F_2^a \rangle_{av}$ aus der MT-Theorie

$$\langle F_2^a \rangle_{av} \propto I_n^2\, G_{nn}(E) \left\langle \sum_{nm} \vec{R}_{nm}^2\, H_{nm}^2 \right\rangle_{av} \tag{IV.14}$$

sieht man, daß die Hindley-Näherung in der MT-Näherung enthalten ist,

wobei gilt

$$\overline{D}^2 = \left\langle \sum_{nm} \vec{R}_{nm}^2 H_{nm} \right\rangle_{av} \qquad \text{(IV.15)}$$

Die Hindley-Näherung gilt für den Fall $L \sim a$, wobei die Elektronen das Phasengedächtnis verloren haben, während der F_2^a-Beitrag zur Leitfähigkeit in der MT-Näherung nur für niedere Dichten $p < 1$ dominierend war. Die Leitfähigkeit ist nun äquivalent zum Mott-Ergebnis gegeben mit

$$\sigma_{xx}(0) \propto \frac{\overline{D}^2}{\Omega} N^2(E_F) \qquad \text{(IV.16)}$$

Beachtet man, daß $N(E_f)$ die Gesamtzustandsdichte bezeichnet, kann man durch die Einteilchen-Näherung setzen

$$N(E_f) = n \cdot N_A(E_F) \qquad \text{(IV.17)}$$

wodurch man wiederum die durch die MT-Näherung für den Beitrag $\langle F_2^a \rangle$ gegebene quadratische Dichteabhängigkeit erhält.

Die Mott-Hindley-Methode zeigt damit, daß man ausgehend von der Kubo-Formel im Limes $L \sim a$ alle Beiträge außer $\langle F_2^a \rangle$ vernachlässigen kann. Der Verlust des Korrekturbeitrages in der MT-Theorie $\langle F_2^b \rangle$ erklärt sich aus dem Verlust des Phasen - gedächtnisses. $\langle F_2^b \rangle$ ist proportional zur nichtlokalen Greens-funktion G_{nm}, wodurch das Phasengedächtnis notwendig wäre, um vom site n zum site m zurückkehren zu können.

3. Der Perkolationsbereich : Miller-Abrahams /33/ haben gezeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit in dotierten Halbleitern bei niederen Dichten auf die Berechnung eines klassischen Widerstands - netzwerkes zurückgeführt werden kann. Dieses Netz wird durch die vorhandenen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den sites auf - gebaut. Der Gesamtwiderstand wird durch den größten Widerstand realisiert, während eine gemittelte Theorie die schlechten Übergänge (hoher Widerstand) zu gunsten der besten Übergänge (kleiner Widerstand) benachteiligen würde. Die Perkolationstheorie berechnet nun den kritischen Wert von bonds, die alle sites miteinander verbinden, um einen durchgehenden Leitungspfad zu erhalten .

Cohen-Jortner /57,58/ behandelten flüssiges Quecksilber im überkritischen Temperaturbereich und fanden vier verschiedene

Leitungsbereiche in Abhängigkeit von der Dichte.

Im Bereich $11 < n < 13.6$ g/cm^{-3} liegt metallische Leitung vor, die durch die Ziman-Theorie beschrieben werden kann. Die freie Elektronen -Näherung konnte verwendet werden, da der Hallkoeffizient kaum vom Hallkoeffizient freier Elektronen abwich. Im Diffusionsbereich, $9.2 < n < 11$ g/cm^{-3}, gibt es Erklärungen von Mott/1,3,14/ und Friedman /60/. Der metallische Charakter von Quecksilber erklärt sich aus dem Überlapp des 6s- und 6p-Bandes. Mit dem Mott'schen Konzept des Pseudogaps erklärt sich nun auch das Leitfähigkeits-Verhalten in diesem Bereich. Durch Erniedrigung der Dichte werden die überlappenden Bänder auseinanderrücken, wobei sich die Zustandsdichte im Überlappbereich absenken wird. Unterschreitet nun der Mott'sche Faktor g

$$g = \frac{N(E_F)}{N_{frei}(E_F)} \qquad \text{(IV.18)}$$

einen bestimmten Wert $g \sim 0.3$, werden sich die Zustände in die diesem Pseudogap lokalisieren, und die Leitfähigkeit sollte nach Mott abrupt nach Null gehen. Bei diesen hohen Temperaturen im überkritischen Bereich kann aber ein diskontinuierlicher Metall/Nichtmetall-Übergang nicht erwartet werden. Im Diffusionsbereich wird die Leitfähigkeit beschrieben mit

$$\sigma = g^2 \cdot \sigma_{ZIMAN} \qquad \text{(IV.19)}$$

Bei der Dichte $n \sim 9.2$ g/cm^{-3} wird der kritische Wert des Pseudogaps bei $g \sim 0.3$ erreicht, und die Größenordnung der Leitfähigkeit erreicht die minimale metallische Leitfähigkeit $\sigma \sim 500$ /Ωcm .

Im Dichtebereich $n < 7.8$ g/cm^{-3} zeigten Schmutzler-Hensel /41/ aus Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen den halbleitenden Chrakter von Quecksilber.

Der interessante Bereich ist nun der von $7.8 < n < 9.2$ g/cm^{-3}, in dem sich das Leitungsverhalten kontinuierlich vom metallischen zu halbleitenden Verhalten ändert. Cohen-Jortner /58,59/ beschreiben diesen kontinuierlichen Übergang mittels lokaler Dichtefluktuationen. Mittels der Perkolationstheorie wird ein kritisches Verhältnis C(E) berechnet, das das

Verhältnis des Volumens mit metallischer Leitung zum Gesamt - volumen beschreibt. Der kritische Wert ist bei $C(E) \sim 0.2$ erreicht. Für $C(E) > 0.2$ erhält man damit einen zusammen - hängenden metallischen Bereich. Das System in diesem Dichtebereich besteht damit aus Subsystemen mit unterschiedlicher Leitfähigkeit. Der Metall/Nichtmetall-Übergang wird dabei durch das Auftreten lokaler Bandgaps zwischen den 6s- und 6p-Bändern bewirkt. Die kritische Dichte für die Öffnung lokaler Bandgaps liegt bei $n \sim 8.2\ g/cm^{-3}$. Messungen optischer Eigenschaften von Uchtmann-Hensel /60/ ergeben ein Verschwinden des Gaps bei $n \sim 5.7\ g/cm^{-3}$, während die Transportmessungen Dichten von $n \sim 7.5\ g/cm^{-3}$ ergaben. Der Unterschied beider experimenteller Ergebnisse erklärt sich wieder durch das Auftreten eines Pseudogaps, wobei die kritische Tiefe des Pseudogaps bei höheren Dichten erreicht wird als das reelle Gap , wie es in optischen Untersuchungen gemessen wird.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend vom TBA-Hamiltonoperator für binäre Legierungen wurden die wesentlichen Schritte der Berechnung der Selbstenergie aus der Watson-Reihe wiederholt. Basierend auf diesem Ergebnis von Movaghar-Miller /6,7/ wurden die Eigenschaften von Zustandsdichte sowohl rein strukturell als auch strukturell und energetisch (= binäre Legierung) ungeordneten Systemen diskutiert. Im weiteren wurde die Kubo-Formel in der TBA-Näherung von Matsubara-Toyozawa /20/ in der konfigurations- und Legierungs gemittelten Form berechnet. Die N-Teilchenkorrelationsfunktion wurde dabei durch die Chain-Näherung entkoppelt. Als Grenzfall wurde die MT-Näherung für die rein strukturelle Unordnung diskutiert. Es wurde gezeigt, daß die Vernachlässigung des Korrekturterms $\langle F_2^b \rangle$ bei der Beschreibung von Übergangsmetallen von Ishida-Yonezawa nicht zulässig war, und daß man drastische Leitfähigkeitsänderungen erhält. Die Leitfähigkeit konnte im Dichtebereich $p < 1$ sogar negativ werden. Es wurde die Möglichkeit einer Clusterentwicklung für die lokale und nichtlokale Greensfunktion aufgezeigt /27/ , die diese Eigenschaft nicht enthält.

Im Limes T=0 konnte die MT-Näherung auf die Störstellenleitfähigkeit n-leitender Halbleiter angewendet werden. Die MT-Theorie ergab nur in einem engen Dichtebereich die richtige Dichteabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wieder. Durch Einbeziehung der Hubbard-alloy-analogy konnte gezeigt werden, daß die theoretischen Ergebnisse eine starke Verbesserung aufwiesen. Die absolute Übereinstimmung hängt im wesentlichen nur mehr vom effektiven Bohrradius der zugrunde gelegten s-Wellenfunktion ab . Das Korrelationsproblem läßt weiters noch die Wahl eines Hard-core-Radius offen. Die Möglichkeiten der quantitativen Übereinstimmung wurden diskutiert. Die Anwendung der Kubo-Formel auf Cäsium-Dampf wurde versucht, wobei auch hier die notwendigen Verbesserungen der Theorie, inbesondere die Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit, diskutiert wurden.

Im Limes hoher Temperaturen wurde die Kubo-Formel mit einer Momentenmethode ausgerechnet. Die zur Berechnung notwendige Bedingung, daß die thermische Energie sehr viel größer als die Bandbreite sein sollte, schränkte jedoch die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode stark ein. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß in

dieser Methode die Möglichkeit bestand, verschiedene Korrelationsentkopplungen (random-, Chain- und Kirkwood-Näherung) numerisch durchzuführen. Die Kirkwood-Näherung für die Berechnung des 2.Momentes konnte auch für die 4-site-Beiträge nur mehr angenähert berechnet werden. Die Dichteabhängigkeiten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Linienform der Strom-Strom-Korrelationsfunktion wurden diskutiert.

Abschließend wurden andere Zugänge zur elektrischen Leitfähigkeit auf ihre Dichteabhängigkeiten hin untersucht.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. O. Madelung, der die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und ihren Fortgang mit Interesse verfolgte.

Herrn Doz. Dr. B. Movaghar bin ich für die Anregungen und die hilfreiche Unterstützung zu dieser Arbeit in großem Dank verbunden.

VI

ANHANG A

Die Berechnung der Selbstenergie in der SSSA mit der Chain-Entkopplung für eine ungeordnete binäre Legierung /7/ .

Ishida-Yonezawa /21/ haben gezeigt, daß die Paar-Entkopplung der N-Teilchen-Korrelationsfunktion in eine Chain-Korrelation, die Berechnung der Selbstenergie durch Fourier - transformation erleichtert. Es soll hier die Berechnung der Selbstenergie für eine flüssige binäre Legierung A_xB_{1-x} in dieser Näherung skizziert werden.

Die gemittelte Selbstenergie in der SSSA nach Gl. (II.41) ist gegeben durch

$$\langle \Delta_i \rangle_i = \sum_{j \neq i} \langle H_{ij} \bar{G}_{ii} H_{ji} \rangle + \sum_{k \neq j \neq i} \langle H_{ij} \bar{G}_{ii} H_{jk} \bar{G}_{ii} H_{ki} \rangle + \ldots \qquad (A.1)$$

mit

$$\bar{G}_{ii} = \frac{1}{\bar{E} - \varepsilon_i - \langle \Delta_i \rangle_i} \qquad (A.2)$$

Es soll nun die Selbstenergie der lokalen Greensfunktion am site i mit der Legierungskomponente α berechnet werden, also

$$G_\alpha = \frac{1}{\bar{E} - \varepsilon_\alpha - \langle \Delta_\alpha \rangle_\alpha} = \frac{1}{\bar{E} - \varepsilon_\alpha - \Sigma_\alpha(E)} \qquad (A.3)$$

Man benötigt dazu die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung P_α

$$P_\alpha = g^{\alpha\beta}(R) \, n \, c_\beta \qquad (A.4)$$

die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, vom Atom α am site i in der Entfernung R ein Atom β zu finden.

Die Selbstenergie Σ_α ist damit gegeben

$$\Sigma_\alpha(E) = \sum_\beta c_\beta n \sum_{j\neq i} \tilde{H}_{ij}^{\alpha\beta} G_\beta H_{ji}^{\beta\alpha} + \\ + \sum_{\beta\delta} n^2 c_\beta c_\delta \sum_{\ell\neq j\neq i} \tilde{H}_{ij}^{\alpha\beta} G_\beta \tilde{H}_{j\ell}^{\beta\delta} G_\delta \tilde{H}_{\ell i}^{\delta\alpha} + \ldots\ldots \tag{A.5}$$

wobei noch gilt

$$\tilde{H}_{ij}^{\alpha\beta} = H^{\alpha\beta}(R_{ij})\, g^{\alpha\beta}(R_{ij}) \tag{A.6}$$

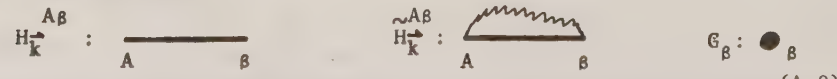
Durch Fouriertransformation der einzelnen Beiträge erhält man

$$\Sigma_\alpha = n \sum_\beta c_\beta \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} G_\beta H_{\vec{k}}^{\beta\alpha} d\vec{k} + \\ + n^2 \sum_{\beta\delta} c_\beta c_\delta \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} G_\beta \tilde{H}_{\vec{k}}^{\beta\delta} G_\delta \tilde{H}_{\vec{k}}^{\delta\alpha} d\vec{k} + \ldots\ldots \tag{A.7}$$

mit

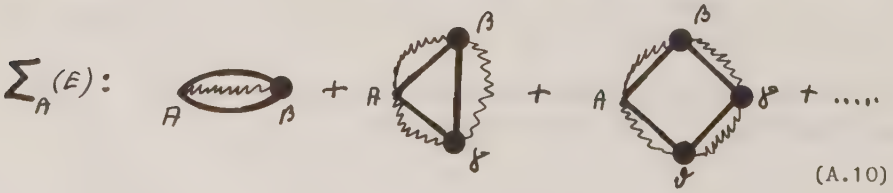
$$\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \int H^{\alpha\beta}(R_{ij})\, g^{\alpha\beta}(R_{ij})\, e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} d\vec{R}_{ij} \tag{A.8}$$

Es besteht nun die Möglichkeit, durch Anwendung von Summationsregeln für geometrische Reihen von Matrizen die gemittelte Selbstenergie für das Atom A analytisch aufzusummieren, wobei die Eigenschaft der Nichtrückkehr aller Reisen zum Ausgangssite i durch die Multiplikationsregeln von Matrizen garantiert wird . Dazu gehen wir zur diagrammatischen Schreibweise über mit



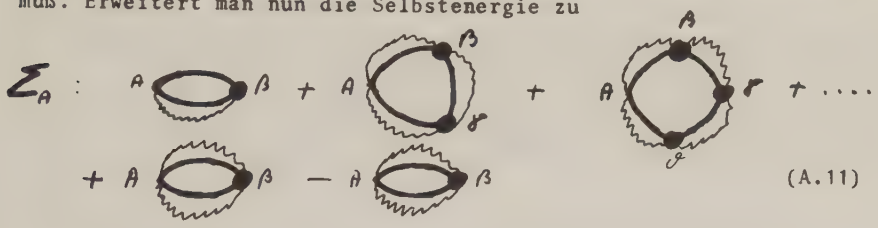
(A.9)

amit stellt sich die Selbstenergie Σ_A diagrammatisch dar als



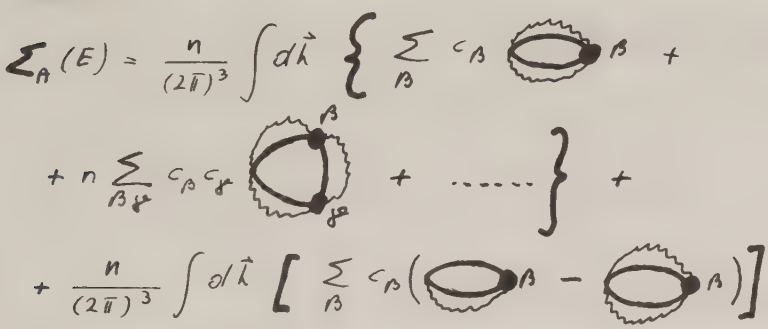
(A.10)

wobei aber noch berücksichtigt werden muß, daß in den Zwischensites über die Legierungsindizes $\beta, \gamma, \ldots = A,B$ summiert werden muß. Erweitert man nun die Selbstenergie zu



(A.11)

erhält man weiter, wenn man über die Legierungspartner A,B, summiert



(A.12)

Der 1.Beitrag in Σ_A ergibt ausgerechnet

$$\frac{n}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\Big\{ \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} c_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} + \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} c_B G_B \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} + \qquad (A.13)$$
$$+ n\Big[\tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} c_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} c_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} + \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} c_A G_A \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} c_B G_B \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} +$$
$$+ \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} c_B G_B \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} c_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} + \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} c_B G_B \tilde{H}^{BB}_{\vec{k}} c_B G_B \tilde{H}^{BB}_{\vec{k}}\Big] + \ldots \Big\}$$

Durch die Ausschlußbedingungen der Reisen für die Rückkehr zum selben site kann nun Σ_A durch Matrizenrechnung aufsummiert werden. Man definiert dazu eine Matrix A /7/

$$A = \begin{pmatrix} c_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} & c_B G_B \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} \\ c_A G_A \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} & c_B G_B \tilde{H}^{BB}_{\vec{k}} \end{pmatrix} \qquad (A.14)$$

und erweitert (A.13) mit $c_A G_A$. Man sieht damit, daß (A.13)

durch eine Matrixreihe der Form

$$M = A^2 + n\cdot(A^3) + n^2\cdot(A^4) + \ldots \qquad (A.15)$$

dargestellt werden kann. Die Selbstenergie entspricht aber nun dem Matrixelement M_{11}, wobei die Schreibweise $n\,(A^m)$ andeutet, daß alle Elemente der Matrix (A^m) mit n multipliziert werden soll. Aus Anhang B erhält man damit mit B.11

$$M_{11} = \frac{1}{\det(E - nA)} \left(A_{12}A_{21} + A_{11}^2 - n\cdot A_{11}\cdot \det A \right) \qquad (A.16)$$

Damit ergibt sich (A.13) zu

$$\frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \frac{1}{G_A G_A \det(\boldsymbol{E} - n\boldsymbol{A})} \Big[G_B G_B \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} G_A G_A + G_A^2 G_A^2 \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} - n\, G_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} \det \boldsymbol{A} \Big] \qquad (A.17)$$

Die Selbstenergie ist damit gegeben zu

$$\Sigma_A(E) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \frac{1}{\det(\boldsymbol{E} - n\boldsymbol{A})} \cdot \qquad (A.18)$$

$$\Big[G_B G_B \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} + G_A G_A \big(\tilde{H}^{AA}_{\vec{k}}\big)^2 - n \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} \det \boldsymbol{A} \Big] +$$

$$+ \frac{n}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \Big[G_A G_A \tilde{H}^{AA}_{\vec{k}} H^{AA}_{\vec{k}} + G_B G_B \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} H^{BA}_{\vec{k}} - G_A G_A \big(\tilde{H}^{AA}_{\vec{k}}\big)^2 - G_B G_B \tilde{H}^{AB}_{\vec{k}} \tilde{H}^{BA}_{\vec{k}} \Big]$$

mit $$G_\alpha = \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha - \Sigma_\alpha(E)} \qquad \alpha = A, B \qquad (A.19)$$

ANHANG B

Geometrische Reihen von Matrizen

Sei S_m eine Matrixreihe /53/ der Form

$$S_m = E + X + X^2 + X^3 + \ldots . \qquad (B.1)$$

erhält man durch Multiplikation mit X

$$S_m (E - X) = E - X^{m+1} \qquad (B.2)$$

Strebt nun mit wachsendem m die Matrix S_m dem Limes S zu ($X^{m+1} \rightarrow 0$ mit $m \rightarrow \infty$) erhält man die unendliche geometrische Reihe

$$S = E + X + X^2 + \ldots . \qquad (B.3)$$

mit der Gleichung

$$S \cdot (E - X) = E \qquad (B.4)$$

Sei X eine 2-reihig Matrix

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} \\ X_{21} & X_{22} \end{pmatrix} \text{ und } \quad E - X = B = \begin{pmatrix} 1 - X_{11} & -X_{12} \\ -X_{21} & 1 - X_{22} \end{pmatrix} \qquad (B.5)$$

dann ist S gegeben durch

$$S = E \cdot B^{-1} = \frac{1}{\det B} \begin{pmatrix} B_{22} & -B_{12} \\ -B_{12} & B_{11} \end{pmatrix} \cdot E \qquad (B.6)$$

oder

$$S = \frac{1}{\det (E - X)} \begin{pmatrix} 1 - X_{22} & X_{12} \\ X_{21} & 1 - X_{11} \end{pmatrix} \qquad (B.7)$$

Hat man eine Matrixreihe der Form

$$T = X + X^2 + X^3 + \ldots\ldots \qquad (B.8)$$

so gilt $T = S - E$, womit T gegeben ist durch

$$T = \frac{1}{\det (E - X)} \begin{pmatrix} X_{11} - \det X & X_{12} \\ X_{21} & X_{22} - \det X \end{pmatrix} \qquad (B.9)$$

Hat man eine Matrixreihe der Form

$$M = X^2 + X^3 + X^4 + \ldots. \qquad (B.10)$$

so gilt $M = S - E - X = T - X$, womit M gegeben ist

$$M = \frac{1}{\det (E-X)} \begin{pmatrix} X_{12}X_{21} + X_{11}^2 - X_{11} \det X & X_{12} \cdot (X_{11} + X_{22} - \det X) \\ X_{21} \cdot (X_{11} + X_{22} - \det X) & X_{12}X_{21} + X_{22}^2 - X_{22} \det X \end{pmatrix} \qquad (B.11)$$

ANHANG C

Die gemittelte nichtlokale Greensfunktion einer flüssigen binären Legierung A_xB_{1-x}

Die nichtlokale Greensfunktion ergibt sich in der SSSA durch die Entwicklung

$$G_{ij}(E) = \langle G_{ii}\rangle_i H_{ij} \langle G_{jj}\rangle_j + \sum_{k\neq j\neq i} \langle G_{ii}\rangle_i H_{ik} \langle G_{kk}\rangle_k \cdot H_{kj} \langle G_{jj}\rangle_j + \ldots$$

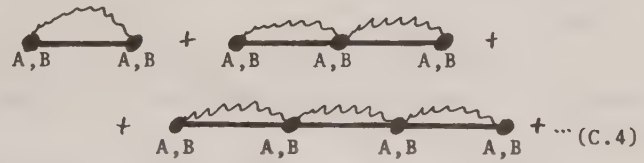
mit der lokalen Greensfunktion $\langle G_{ii}\rangle_i$ als (C.1)

$$\langle G_{ii}\rangle_i = \frac{1}{E - \varepsilon_i - \Sigma(E)} = G_0(E) \qquad (C.2)$$

Zur Berechnung der Mittelung für G_{ij} wählt man wieder die Fourierdarstellung. Geht man wieder zur Diagrammdarstellung über mit

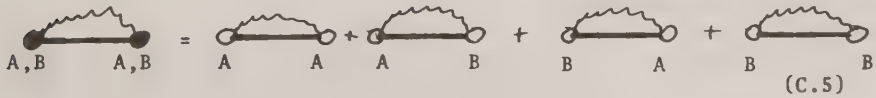
$\tilde{H}_{\vec{k}}$ $\langle G_{ii}\rangle_i$ (C.3)

erhält man

$\langle G\rangle_{\vec{k},\text{alloy}}$ = 

(C.4)

Der 1. Term berücksichtigt alle 4 Möglichkeiten mit welcher Atomsorte die beiden sites i und j besetzt sind, also

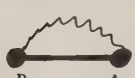


(C.5)

mit

$\tilde{H}^{\alpha\beta}_{\vec{k}}$: $c_\alpha G_\alpha$: $\alpha = A,B$

Ausgeschrieben ergibt (C.5)



$$= c_A^2 G_A^2 \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} + c_A c_B G_A G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} + c_A c_B G_A G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} + c_B^2 G_B^2 \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \qquad \text{(C.6)}$$

mit $G_\alpha = \dfrac{1}{E - \varepsilon_\alpha - \Sigma_\alpha(E)}$ $\qquad \alpha = A, B$ $\qquad$ (C.7)

Berücksichtigt man nun (C.5) in der Diagrammdarstellung für $\langle G \rangle_{\vec{k},\text{alloy}}$, (C.4), sieht man, daß man $\langle G \rangle_{\vec{k},\text{alloy}}$ wieder mittels Matrizenmultiplikation berechnen kann. Verwendet man wieder die Matrix A aus (A.14)

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \\ c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \end{pmatrix} \qquad \text{(C.8)}$$

berechnet sich $\langle G_{\vec{k}} \rangle$ als Matrix

$$\begin{pmatrix} G_{\vec{k}}^{AA} & G_{\vec{k}}^{AB} \\ G_{\vec{k}}^{BA} & G_{\vec{k}}^{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_A G_A G_1^{AA} & c_B G_B G_1^{AB} \\ c_A G_A G_1^{BA} & c_B G_B G_1^{BB} \end{pmatrix} \qquad \text{(C.9)}$$

wobei die $G_1^{\alpha\beta}$ als Matrixelemente der Matrixreihe

$$\begin{pmatrix} G_1^{AA} & G_1^{AB} \\ G_1^{BA} & G_1^{BB} \end{pmatrix} = \mathbf{A} + n\mathbf{A}^2 + n^2\mathbf{A}^3 + \ldots \qquad \text{(C.10)}$$

gegeben sind. Hier bedeutet nA^m wiederum, daß jedes Element $(A^m)_{ij}$ einzeln mit n multipliziert wird. Mit dieser Konvention erhält man

$$\begin{pmatrix} nG_1^{AA} & nG_1^{AB} \\ nG_1^{BA} & nG_1^{BB} \end{pmatrix} = n\mathbf{A} + n^2\mathbf{A}^2 + n^3\mathbf{A}^3 + \ldots \qquad \text{(C.11)}$$

Mit (B.9) erhält man damit

$$\begin{pmatrix} nG_1^{AA} & nG_1^{AB} \\ nG_1^{BA} & nG_1^{BB} \end{pmatrix} = \frac{1}{\det(\mathbf{E} - n\mathbf{A})} \left[n\mathbf{A} - \mathbf{E} \cdot \det(n\mathbf{A}) \right] \qquad \text{(C.12)}$$

Mit der obigen Konvention gilt nun $\det(nA) = n^2 \cdot \det A$; man erhält

$$\begin{pmatrix} G_1^{AA} & G_1^{AB} \\ G_1^{BA} & G_1^{BB} \end{pmatrix} = \frac{1}{\det(E - nA)} \begin{pmatrix} c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} - n \det A & c_A G_A \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} \\ c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} & c_B G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} - n \det A \end{pmatrix} \tag{C.13}$$

Damit folgt für die gemittelte Greensfunktion $\langle G_{\vec{k}} \rangle$ aus (C.4,C.9)

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle_{alloy} = c_A G_A \cdot (G_1^{AA} + G_1^{BA}) + c_B G_B \cdot (G_1^{AB} + G_1^{BB}) \tag{C.14}$$

oder

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\det(E - nA)} \left[c_A^2 G_A^2 \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} + c_A c_B G_A G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} + c_A c_B G_A G_B \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} + c_B^2 G_B^2 \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} - n \det A \cdot \langle G_0 \rangle \right] \tag{C.15}$$

Mit der gemittelten lokalen Greensfunktion

$$\langle G_0 \rangle = c_A G_A + c_B G_B \tag{C.15a}$$

erhält man dann noch nach Zusammenfassen zu einer Doppelsumme

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle_{alloy} = \frac{1}{\det(E - nA)} \left[\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta G_\alpha G_\beta \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} - n \det A \cdot \langle G_0 \rangle \right] \tag{C.16}$$

Definiert man nun eine neue Matrix $\tilde{H}$ zu

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \tilde{H}_{\vec{k}}^{AA} & \tilde{H}_{\vec{k}}^{AB} \\ \tilde{H}_{\vec{k}}^{BA} & \tilde{H}_{\vec{k}}^{BB} \end{pmatrix} \tag{C.17}$$

kann man (C.16) noch weiter umformen. Es gilt

$$\det \mathbf{A} = c_A c_B G_A G_B \det \tilde{\mathbf{H}}$$

$$\det \mathbf{A} \langle G_0 \rangle = \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta G_\alpha G_\beta \det \tilde{\mathbf{H}} \, (1 - \delta_{\alpha\beta}) \, c_\alpha G_\alpha \qquad \text{(C.18)}$$

damit wird aus (C.16)

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle_{alloy} = \frac{1}{\det (\mathbf{E} - n\mathbf{A})} \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta G_\alpha G_\beta \cdot$$

$$\left[\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} - n (1 - \delta_{\alpha\beta}) c_\alpha G_\alpha \det \tilde{\mathbf{H}} \right] \qquad \text{(C.19)}$$

mit $\delta_{\alpha\beta}$ als Kronecker-delta und

$$G_\alpha = \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha - \Sigma_\alpha (E)} \qquad \text{(C.20)}$$

$$\langle G_0 \rangle = \sum_\alpha c_\alpha G_\alpha$$

Die nichtlokale Greensfunktion eines strukturell ungeordneten Systems (flüssiges Metall,....) erhält man durch

$$c_A = 1 \, , \; c_B = 0 \, , \; G_0 = G_A \, , \qquad \det \mathbf{A} = \det \tilde{\mathbf{H}} = 0 \qquad \text{(C.21)}$$

$$\det (\mathbf{E} - n\mathbf{A}) = 1 - n G_0 \tilde{H}_{\vec{k}}$$

wodurch gilt

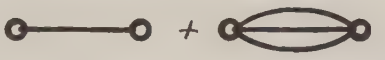
$$\langle G_{\vec{k}} \rangle_{\substack{LIQUID \\ METAL}} = \frac{G_0 \tilde{H}_{\vec{k}}}{E - \varepsilon_0 - n \tilde{H}_{\vec{k}} - \Sigma (E)} \qquad \text{(C.22)}$$

$$G_0 = \frac{1}{E - \varepsilon_0 - \Sigma (E)}$$

ANHANG D

Die lokale und nichtlokale Greensfunktion in der Clusterentwicklung für niedere Dichten, $p \ll 1$ /27/

Für $p \ll 1$ wird es notwendig , die Entwicklung der Greensfunktion in Clusterbeiträgen aufzusummieren, da es wegen der niederen Dichte wahrscheinlicher ist, daß die Elektronen immer nur zwischen engbenachbarten sites hin- und herhoppen. G_{ij} wird damit diagrammatisch darzustellen sein als

G_{ij} :  + ... (D.1)

$$G_{ij} = G_1^2 H_{ij} + G_1^4 H_{ij}^3 + \ldots$$
$$= G_1^2 H_{ij} \left(1 + G_1^2 H_{ij}^2 + \ldots \right)$$

$$G_{ij} = \frac{G_1^2 H_{ij}}{1 - G_1^2 H_{ij}^2} = \frac{G_1^2 H_{ij}}{(1 - G_1 H_{ij})(1 + G_1 H_{ij})} \quad (D.2)$$

oder anders geschrieben

$$G_{ij} = \frac{G_1}{2} \left[\frac{1}{1 - G_1 H_{ij}} - \frac{1}{(1 + G_1 H_{ij}} \right] \quad (D.3)$$

mit

$$G_1 = \frac{1}{E - \Sigma_1(E)} \quad (D.4)$$

wobei nun die Selbstenergie $\Sigma_1(E)$ auch in dieser Entwicklung aus der Watsonreihe berechnet werden müßte. Wir setzen hier als 1.Näherung $\Sigma_1(E) = \Sigma(E)$ oder

$$G_1 \simeq G_0 = \frac{1}{E - \Sigma(E)} \quad (D.5)$$

Damit ergibt sich die nichtlokale Greensfunktion in der Cluster-Entwicklung zu

$$G_{ij} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{E - \Sigma(E) - H_{ij}} - \frac{1}{E - \Sigma(E) + H_{ij}}\right] \quad (D.6)$$

Die lokale Greensfunktion G_{ii} erhält man aus

G_{ii} : (D.7)

$$G_{ii} = G_0\left(1 + G_0^2 H_{ij}^2 + G_0^4 H_{ij}^4 + \ldots\right)$$

$$G_{ii} = \frac{G_0}{1 - G_0^2 H_{ij}^2} \quad (D.8)$$

oder äquivalent zu (D.6)

$$G_{ii} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{E - \Sigma(E) - H_{ij}} + \frac{1}{E - \Sigma(E) + H_{ij}}\right] \quad (D.9)$$

Damit gilt für die Imaginärteile der Greensfunktionen

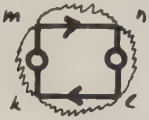
$$\mathrm{Im}\, G_{ii} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Im}\left[\frac{1}{E - \Sigma - H_{ij}} + \frac{1}{E - \Sigma + H_{ij}}\right] \quad (D.10)$$

$$\mathrm{Im}\, G_{ij} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Im}\left[\frac{1}{E - \Sigma - H_{ij}} - \frac{1}{E - \Sigma + H_{ij}}\right] \quad (D.11)$$

ANHANG E

Der 4-site Leitfähigkeitsbeitrag in der Konfigurations- und Legierungsmittelung (Chain-Entkopplung)

Zu mitteln ist der Beitrag F_4

$$\langle F_4 \rangle : \quad$$ 

$$= \left\langle \sum_{mnek} \vec{R}_{mn} H_{mn} G^{i}_{ne} \cdot \vec{R}_{ek} H_{ek} G^{i}_{km} \right\rangle \qquad (E.1)$$

Verwendet man wieder die Chain-Entkopplung für die N-Teilchen-Korrelationsfunktion und die Legierungsverteilung aus § II.2

$$P_\alpha = g^{\alpha\beta}(R)\, n c_\beta \qquad (E.2)$$

erhält man für $\langle F_4 \rangle_{LA}$ (LA = liquid alloy)

$$\langle F_4 \rangle_{LA} = n^4 \sum_{\alpha\beta\gamma\vartheta} c_\alpha c_\beta c_\gamma c_\vartheta \int d\vec{R}_{mnek} \cdot \vec{R}_{mn} \tilde{H}^{\alpha\beta}_{mn} \tilde{G}^{i,\beta\gamma}_{ne} \cdot \vec{R}_{ek} \tilde{H}^{\gamma\vartheta}_{ek} G^{i,\vartheta\alpha}_{km} \qquad (E.3)$$

mit

$$\tilde{H}^{\alpha\beta}_{mn} = H^{\alpha\beta}(R_{mn})\, g^{\alpha\beta}(R_{mn})$$

$$\tilde{G}^{i,\alpha\beta}_{mn} = G^{i}(R_{mn})\, g^{\alpha\beta}(R_{mn}) \qquad (E.4)$$

$$d\vec{R}_{mnek} = d\vec{R}_m\, dR_n \ldots d\vec{R}_k$$

Nach Fouriertransformation erhält man mit der Notation aus Anhang A

$$\langle F_4 \rangle_{LA} = -\frac{n^4}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\vartheta} c_\alpha c_\beta c_\gamma c_\vartheta \cdot \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}^{\alpha\beta}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \tilde{G}^{i,\beta\gamma}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial \tilde{H}^{\gamma\vartheta}_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \tilde{G}^{i,\vartheta\alpha}_{\vec{k}} \qquad (E.5)$$

Die nichtlokale Greensfunktion $\langle G_k \rangle^{\alpha\beta}$ ist dabei in Anhang C berechnet worden zu

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle^{\alpha\beta} = \frac{1}{\det(\boldsymbol{E} - n\boldsymbol{A})} \sum_{\alpha\beta}^{A,B} c_\alpha c_\beta G_\alpha G_\beta \left[\tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta} - n(1-\delta_{\alpha\beta}) c_\alpha G_\alpha \det \tilde{\boldsymbol{H}} \right] \tag{E.6}$$

Berücksichtigt man, daß gilt

$$\langle G_{\vec{k}} \rangle^{i\,\beta\gamma} = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \langle G_{\vec{k}} \rangle^{\beta\gamma} \tag{E.7}$$

und daß die Legierungssummation über α, β wegen (E.5) herausgezogen werden muß, kann man $\tilde{G}_{\vec{k}}^{\beta\gamma}$ schreiben als ($\alpha \to \beta$, $\beta \to \gamma$)

$$\tilde{G}_{\vec{k}}^{\beta\gamma} = \frac{G_\beta G_\gamma}{\det(\boldsymbol{E} - n\boldsymbol{A})} \left[\tilde{H}_{\vec{k}}^{\beta\gamma} - n(1-\delta_{\beta\gamma}) c_\beta G_\beta \det \tilde{\boldsymbol{H}} \right] \tag{E.8}$$

Damit ergibt der Beitrag $\langle F_4 \rangle$

$$\langle F_4 \rangle_{LA} = -\frac{n^4}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\vartheta} c_\alpha c_\beta c_\gamma c_\vartheta \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot \int d\vec{k} \; \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\alpha\beta}}{\partial \vec{k}} \mathrm{Im}\, \tilde{G}_{\vec{k}}^{\beta\gamma} \cdot \frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\gamma\vartheta}}{\partial \vec{k}} \mathrm{Im}\, \tilde{G}_{\vec{k}}^{\vartheta\alpha} \tag{E.9}$$

mit

$$\frac{\partial \tilde{H}_{\vec{k}}^{\mu\nu}}{\partial \vec{k}} = -i \int \vec{R}_{ij} H^{\mu\nu}(R_{ij}) g^{\mu\nu}(R_{ij}) e^{-i\vec{k}\vec{R}_{ij}} d\vec{R}_{ij} \tag{E.10}$$

$$\mu, \nu \lessgtr {}^{A}_{B}$$

ANHANG F

Die Berechnung des 2.Momentes M_2 in der Chain- und Kirkwood-Entkopplung

Das 2.Moment der Korrelationsfunktion $\langle J_x(0)\, J_x(t)\rangle$ ist gegeben mit

$$M_2 = 2\,\frac{\langle J_x^2 H^2\rangle - \langle J_x H J_x H\rangle}{\langle J_x^2(0)\rangle} = 2\,\frac{\langle J_x [J_x H] H\rangle}{\langle J_x^2\rangle} \tag{F.1}$$

wobei $\langle \ldots.\rangle$ für die Mittelung $\mathrm{Tr}\,(J_x J_x(t))$ steht. Mit der Konvention $\sum_{ij}' = \sum_{i\neq j}$ und

$$J_x = -ie \sum_{ij}' x_{ij} H_{ij} c_i^+ c_j \tag{F.2}$$

$$H = \sum_{mn}' H_{mn} c_m^+ c_n \tag{F.3}$$

erhält man damit

$$\langle J_x [J_x H] H\rangle = -e^2 \sum_{rs}' x_{rs} H_{rs} \cdot \sum_{ij}' x_{ij} H_{ij} \cdot \sum_{mn}' H_{mn} \Big[\sum_{e} H_{je} \langle c_r^+ c_s c_i^+ c_e c_m^+ c_n\rangle - \sum_{k} H_{ki} \langle c_r^+ c_s c_k^+ c_j c_m^+ c_n\rangle \Big] \tag{F.4}$$

Berechnet man nun die Klammern $\langle c_i^+ c_j \ldots.\rangle$,erhält man

$$\langle J_x [J_x H] H\rangle = -e^2 \sum_{rs}' x_{rs} H_{rs} \cdot \Big[\sum_{ej} x_{sj} H_{sj} H_{er} H_{je} - \sum_{ij} x_{ij} H_{ij} H_{jr} H_{si} \Big] \tag{F.5}$$

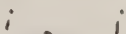
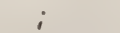
$\langle J_x^2\rangle$ ist äquvalent gegeben mit

$$\langle J_x^2(0)\rangle = -e^2 \sum_{\substack{ij \\ mn}}' x_{ij} H_{ij} \cdot x_{mn} H_{mn} \langle c_i^+ c_j c_m^+ c_n\rangle \tag{F.6}$$

$$\langle J_x^2\rangle = -e^2 \sum_{ij}' x_{ij} H_{ij} \cdot x_{ji} H_{ji} \tag{F.7}$$

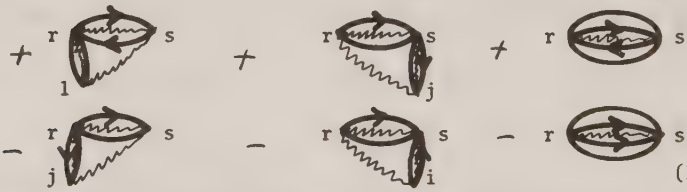
Diese beiden Ausdrücke müssen nun wieder konfigurationsgemittelt werden. Als Entkopplungsschema soll nun die Kirkwood-Näherung verwendet werden, wobei dann daraus die Chain-Entkopplung und die random-Näherung als Grenzfälle erhalten werden. Als Modellfunktion für die Paarkorrelationsfunktion g(R) wird der hard-core Fall gewählt.

In diagrammatischer Schreibweise erhält man wieder mit

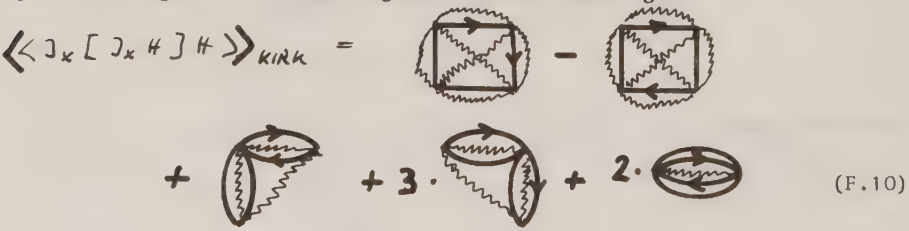
$x_{ij}H_{ij}$:  H_{ij} : g_{ij} :  (F.8)

für

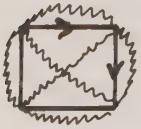
$\langle\langle J_k [J_k H] H \rangle\rangle_{KIRK}$ =

 (F.9)

Man sieht nun, daß 3 gleichwertige 3-site Beiträge und 2 gleichwertige 2-site-Beiträge auftreten. Damit gilt

$\langle\langle J_k [J_k H] H \rangle\rangle_{KIRK}$ =  (F.10)

Man hat damit Integrale äquivalenter Art zur MT-Thoerie zu berechnen, und wählt zweckmäßig wiederum die Fourierdarstellung. Man erhält z.B.

 $= -e^2 \sum_{\substack{rs \\ je}}{}' x_{rs} \tilde{H}_{rs} \cdot x_{sj} \tilde{H}_{sj} \tilde{H}_{je} \tilde{H}_{er} g_{rj} g_{se}$ (F.11)

$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^9} \int \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k}')}{\partial k'_x} \tilde{H}(\vec{k}'') \tilde{H}(\vec{k}''+\vec{k}-\vec{k}') \cdot g(\vec{k}''-\vec{k}') g(\vec{k}-\vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}' d\vec{k}''$$

wobei nun gilt (F.12)

$$H(\vec{k}) = \int H(R_{ij}) e^{i\vec{k}R_{ij}} d\vec{R}_{ij}$$

$$\frac{\partial H(\vec{k})}{\partial k_x} = i \int x_{ij} H(R_{ij}) e^{i\vec{k}R_{ij}} d\vec{R}_{ij}$$

$$g(\vec{k}) = \int g(R_{ij}) e^{i\vec{k}\vec{R}_{ij}} d\vec{R}_{ij} \qquad \text{(F.13)}$$

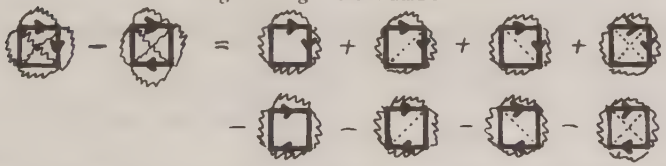
$$g(\vec{k}) = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) + \frac{4\pi}{k} \frac{\partial}{\partial k} \frac{\sin \sigma_{Hc} \alpha^{-1} k}{k}$$

$$= (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) + f(k)$$

wobei f(k) diagrammatisch geschrieben werden soll als

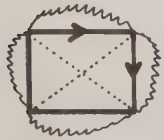
$$f(k) = \frac{4\pi}{k} \frac{\partial}{\partial k} \frac{\sin \sigma_{Hc} \alpha^{-1} k}{k} \qquad \text{(F.14)}$$

Die 4-site Beiträge ergeben damit



(F.15)

Die jeweils ersten Beiträge senkrecht entsprechen der Chain-Entkopplung und heben sich auf; die 2. Beiträge sind einander äquivalent und fallen deshalb weg. Die Beiträge in der letzten Spalte sind Integrale der Art

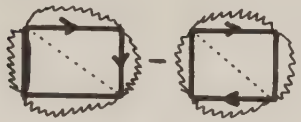


$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^9} \int \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k}')}{\partial k'_x} \tilde{H}(\vec{k}'') \tilde{H}(\vec{k}''+\vec{k}-\vec{k}') \cdot f(\vec{k}''-\vec{k}') f(\vec{k}-\vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}' d\vec{k}''$$

(F.16)

Sie werden gegeneinander vernachlässigt, einerseits wegen des numerischen Aufwandes, anderseits, da sie gegenüber denen der 3. Spalte vernachlässigbar sein werden.

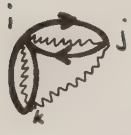
Man erhält damit für die 4-site Beiträge



$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^6} \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \right]^2 \int \tilde{H}^2(\vec{k}'') f(k''-k)\, d\vec{k}''$$

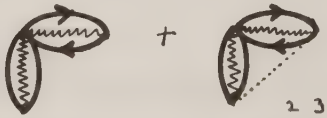
$$- \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^6} \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \tilde{H}(\vec{k}) \int d\vec{k}''\, \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k}'')}{\partial k''_x} \tilde{H}(\vec{k}'') f(k''-k) \qquad \text{(F.17)}$$

Die 3-site Beiträge ergeben in äquivalenter Darstellung



$$= -e^2 \sum_{ijk} x_{ij} \tilde{H}_{ij}\, x_{ji} H_{ji}\, \tilde{H}_{ik} H_{ki} g_{kj}$$

$$= \frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, F(\vec{k})\, G(\vec{k})\, g(\vec{k})$$

$$=$$ 

$$= e^2 n^3 \Omega\, F(0)\, G(0) + \frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int F(\vec{k})\, G(\vec{k})\, f(k)\, d\vec{k} \qquad \text{(F.18)}$$

mit

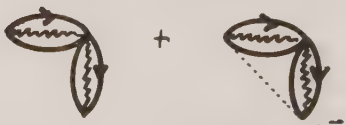
$$F_{ij} = x_{ij} \tilde{H}_{ij} H_{ij} \qquad F(\vec{k}) = \int F_{ij}\, e^{i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij}$$

$$G_{ij} = \tilde{H}_{ij} H_{ij} \qquad G(\vec{k}) = \int G_{ij}\, e^{i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \qquad \text{(F.19)}$$

wobei das erste Diagramm in (F.18) wiederum der Chain-Entkopplung entspricht. Der 2. 3-site Beitrag ist gegeben als

$$= -e^2 \sum_{ijk}{}' x_{ij} \tilde{H}_{ij} H_{ij} \cdot x_{jk} \tilde{H}_{jk} H_{kj} g_{ik}$$

$$= -\frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int D^2(\vec{k})\, g(\vec{k})\, d\vec{k}$$

$$=$$ 

(F.20)

mit

$$D_{ij} = x_{ij} \tilde{H}_{ij} H_{ij} \qquad D(\vec{k}) = \int D_{ij}\, e^{i\vec{k}\vec{R}_{ij}}\, d\vec{R}_{ij} \qquad \text{(F.21)}$$

Damit gilt wiederum

$$= -e^2 n^3 \Omega D^2(0) - e^2 n^3 \Omega \int d\vec{k}\, D^2(\vec{k}) f(k) \qquad \text{(F.22)}$$

Der 1. Beitrag entspricht wieder der Chain-Entkopplung und verschwindet wegen

$$D(0) = \int x_{ij} \tilde{H}_{ij} H_{ij} \, d\vec{R}_{ij} = 0 \qquad \text{(F.23)}$$

Schließlich ergibt der 2-site Beitrag

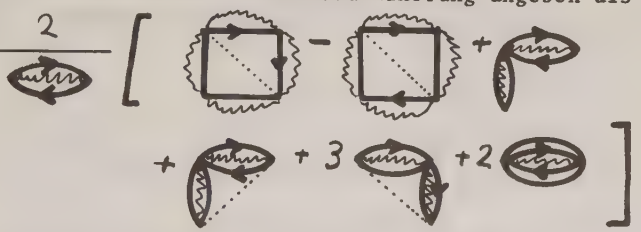
$$= -e^2 \sum_{ij}{}' x_{ij} \tilde{H}_{ij} x_{ji} H_{ji} H_{ij} H_{ji}$$

$$= e^2 n^2 \Omega \int_{R_{HC}}^{\infty} x^2 H^4(R) \, d\vec{R} \qquad \text{(F.24)}$$

Der Beitrag von $\langle J_x^2(0) \rangle$ ergibt

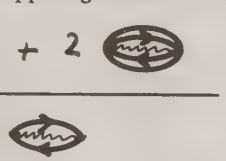
$$= -e^2 \sum_{ij}{}' x_{ij} \tilde{H}_{ij} x_{ji} H_{ji} = e^2 n^2 \Omega \int_{R_{HC}}^{\infty} x^2 H^2(R) \, d\vec{R} \qquad \text{(F.25)}$$

Damit kann man das 2. Moment in der Kirkwood-Näherung angeben als

$\langle M_2 \rangle_{KIRK} =$ 

(F.26)

Das 2. Moment in der Chain-Entkopplung erhält man daraus zu

$\langle M_2 \rangle_{Chain} = 2 \cdot$  (F.27)

Das 2. Moment in der random Näherung ergibt daraus mit $g(R) = 1$.

ANHANG G

Die Berechnung des 4.Momentes M_4 in der Chain-Entkopplung

Das 4. Moment ist gegeben mit

$$M_4 = 2\,\frac{\langle H^4 J_x^2\rangle + 3\langle H^2 J_x H^2 J_x\rangle - 4\langle H^3 J_x H J_x\rangle}{\langle J_x^2\rangle} \qquad (G.1)$$

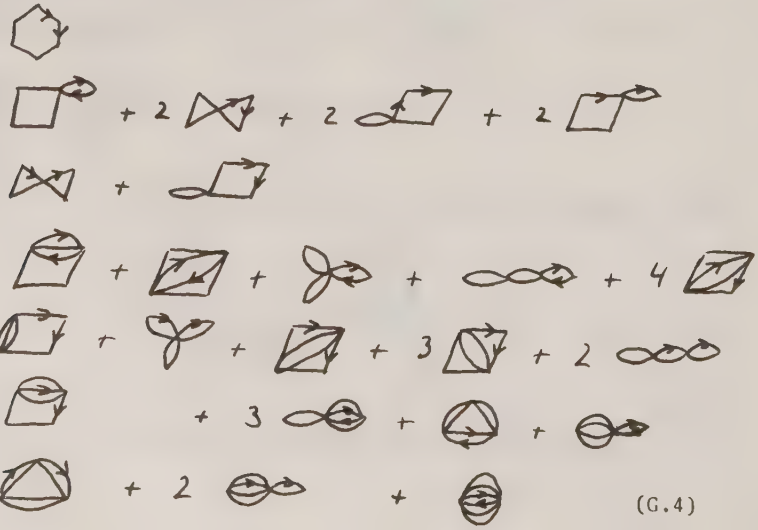
Die Berechnung erfolgt äquivalent zu Anhang F . Man erhält

$$M_{4,1} = \langle H^4 J_x^2\rangle = \sum_{ij,nm,rs} x_{ij} H_{ij} x_{jn} H_{jn} H_{nm} H_{mr} H_{rs} H_{si}$$

$$M_{4,2} = \langle H^2 J_x H^2 J_x\rangle = \sum_{ij,nm,rs} x_{ij} H_{ij} H_{jn} H_{nm} x_{mr} H_{mr} H_{rs} H_{si}$$

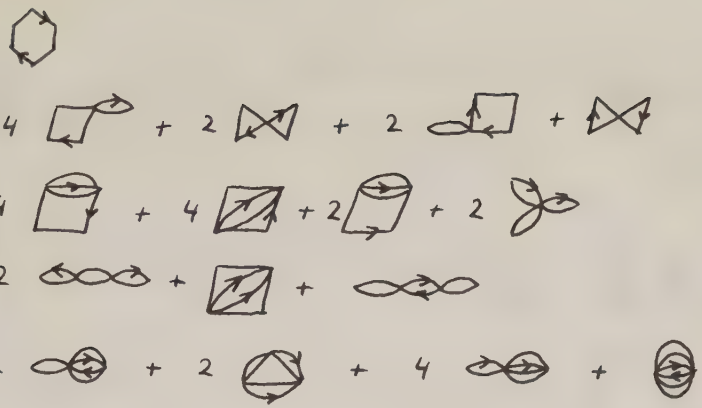
$$M_{4,3} = \langle H^3 J_x H J_x\rangle = \sum_{ij,nm,rs} x_{ij} H_{ij} H_{jn} x_{nm} H_{nm} H_{mr} H_{rs} H_{si} \qquad (G.3)$$

Mit der diagrammatischen Schreibweise erhält man schon unter Berücksichtigung äquivalenter Diagramme

$M_{4,1} =$ 

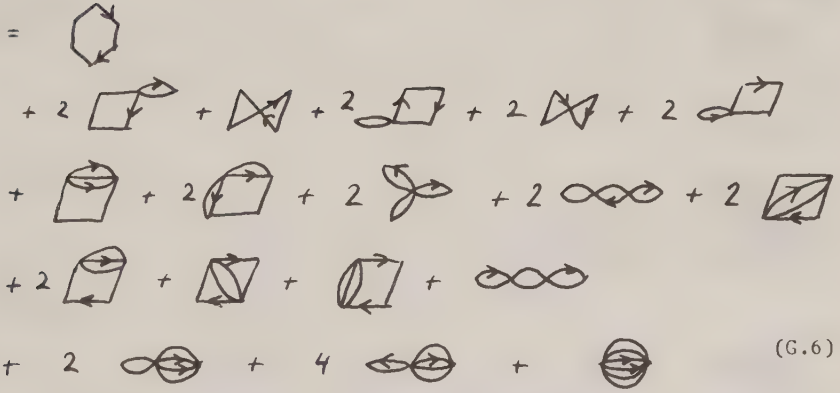
(G.4)

$M_{4,2}$ =



(G.5)

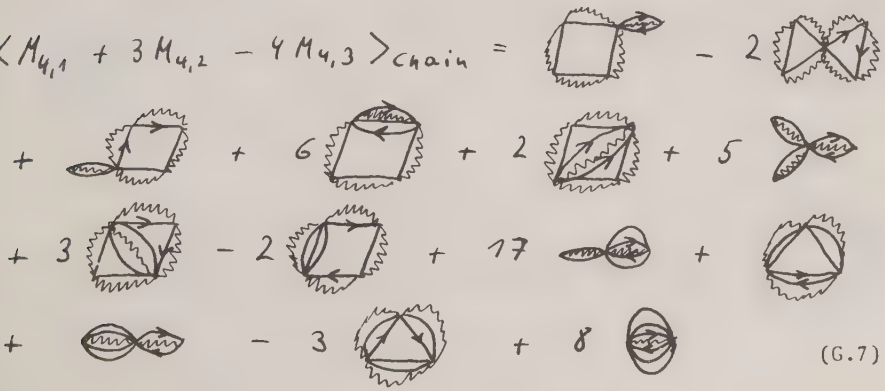
$M_{4,3}$ =



(G.6)

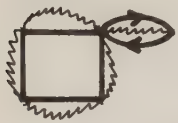
Damit ergibt sich in der Chain-Entkopplung unter Berücksichtigung der noch durch die Entkopplung sich aufhebenden oder verschwindenden Diagramme

$\langle M_{4,1} + 3M_{4,2} - 4M_{4,3} \rangle_{chain}$ =



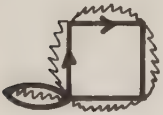
(G.7)

Die einzelnen Diagramme sind gegeben mit :



$$= -\frac{e^2 n^5 \Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \frac{\partial H(\vec{k})}{\partial k_x} \int d\vec{k}'\, \tilde{H}^4(\vec{k}')$$

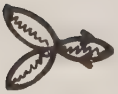
$$= \frac{e^2 n^5 \Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x}\right]^2 \tilde{H}(\vec{k}) \int d\vec{k}'\, \tilde{H}^3(\vec{k}')$$



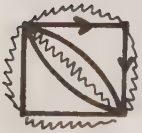
$$= \frac{e^2 n^5 \Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \tilde{H}(\vec{k}) H(\vec{k}) \int d\vec{k}' \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k}')}{\partial k_x'}\right]^2 \tilde{H}^2(\vec{k}')$$

$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^3} \int_{R\neq c} d\vec{R}\, x^2 H^3(R) \int d\vec{k}\, \tilde{H}^3(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^6} \int_{R\neq c} d\vec{R}\, x^2 H^2(R) \left[\int d\vec{k}\, \tilde{H}^2(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\vec{R}}\right]^2$$

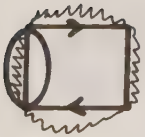


$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^9} \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \frac{\partial H(\vec{k})}{\partial k_x} \left[\int d\vec{k}'\, \tilde{H}(\vec{k}') H(\vec{k}')\right]^2$$

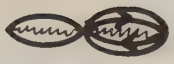


$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^6} \int_{R\neq c} d\vec{R}\, x^2 H^2(R) \cdot \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x}\right]^2 e^{-i\vec{k}\vec{R}} \cdot$$

$$\cdot \int d\vec{k}'\, \tilde{H}^2(\vec{k}')\, e^{i\vec{k}'\vec{R}}$$



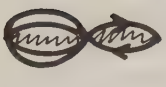
$$= \frac{e^2 n^4 \Omega}{(2\pi)^3} \int_{R\neq c} d\vec{R}\, H^3(R) \int d\vec{k} \left[\frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x}\right]^2 \tilde{H}(\vec{k})$$



$$= \frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int_{R_{HC}} d\vec{R}\, x^2 H^4(R) \int d\vec{k}\, \tilde{H}(\vec{k}) H(\vec{k})$$

$$= \frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int F(\vec{k})\, G^2(\vec{k})\, d\vec{k}$$

mit $F(\vec{k})$ und $G(\vec{k})$ aus (F.19)



$$= \frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int_{R_{HC}} d\vec{R}\, H^4(R) \int d\vec{k}\, \frac{\partial \tilde{H}(\vec{k})}{\partial k_x} \frac{\partial H(\vec{k})}{\partial k_x}$$

$$= -\frac{e^2 n^3 \Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, D^2(\vec{k})\, G(\vec{k})$$

mit $D(\vec{k})$ aus (F.21)

$$= e^2 n^2 \Omega \int_{R_{HC}} d\vec{R}\, x^2 H^6(R)$$

VII LITERATURVERZEICHNIS :

/1/ MOTT N.F., DAVIS E.H., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press Oxford (1971)

/2/ FABER T.E., An Introdution to The Theory of Liquid Metals, Cambridge Universitty Press (1972)

/3/ MOTT N.F., Metal-Insulator Transitions, Taylor&Francis LTD, London (1974)

/4/ ANDERSON P.W., Phys.Rev., 109, 1492 (1958)

/5/ ECONOMOU E.N., COHEN M.H., FREED K.F., KIRKPATRICK E.S., Amorphous and Liquid Semiconductors, Ed. J. Tauc, Plenum Press (1971)

/6/ MOVAGHAR B.,MILLER D.E.,BENNEMANN K.H., J.Phys.F,4,687(1974)

/7/ MOVAGHAR B.,MILLER D.E., J.Phys.F., 5, 261 (1975)

/8/ MILLER D.E., MOVAGHAR B.,Proc. Int. Conf. on Liquid Metals, Mexico 1975

/9/ EDWARDS S.F., Phil.Mag.,3 1020 (1958)

/10/ ZIMAN J.M., Phil.Mag., 6, 1013 (1961)

/11/ EGELSTAFF P.A., An Introduction to the Liquid State, Academic Press, London/new York (1967)

/12/ ANIMALU A.O.E., HEINE V., Phil.Mag., 12, 1249 (1965)

/13/ FABER T.E., The Physics of Metals - Electrons, Ed. J.M.Ziman, p.282, Cambridge University Press (1969)

/14/ MOTT N.F., Phil.Mag., 13, 989 (1966)

/15/ EDWARDS S.F., Phil.Mag., 6, 617 (1961)

/16/ ROTH L., Phys.Rev.Lett., 28, 1570 (1973)
Phys.Rev., 57, 4321 (1973)

/17/ SCHWARTZ L.,EHRENREICH H., Ann.Physics, 64, 100 (1971)

/18/ RICE S.A., GRAY P., The Statistical Mechanics of Simple Liquids, Intersc.Pub., J.Wiley&Sons, NewYork (1965)

/19/ CYROT-LACKMANN F., Adv.Phys., 16, 393 (1967)

/20/ MATSUBARA T., TOYOZAWA Y., Prog.Theo.Phys., 26, 739 (1961)

/21/ ISHIDA Y., YONEZAWA F., Prog. Theo.Phys., 49, 731 (1973)

/22/ WATSON K., Phys.Rev., 105, 1388 (1957)

/23/ CYROT-LACKMANN F., GASPARD J.P., J.Phys.C., 7, 1829 (1974)

/24/ FRITSCHE H., J.Phys.Chem.Solids, 6, 3077 (1973)

/25/ CYROT-LACKMANN F., GASPARD J.F., J.Phys.C, 6, 3077 (1973)

/11/ KUBO R., J.Phys.Soc.Japan, 12, 570 (1957)
/12/ [illegible], Habilitationsschrift, Karlsruhe (1972)
/13/ VELICKY B., Phys.Rev., B184, 614 (1969)
/14/ [illegible], Rev.Mod.Phys., 40, 815 (1968)
/15/ [illegible], J.Phys.Soc.Japan, 22, 859 (1967)
/16/ LUTTINGER J.M., Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1972)
/17/ [illegible], Solid State Comm., 22, 393 (1977)
/18/ [illegible], Phys.Rev., 12, 140 (1960)
/19/ HUBBARD J., Proc.Roy.Soc., A276, 238 (1963)
/20/ HUBBARD J., Proc.Roy.Soc., A277, 237 (1963)
/21/ HUBBARD J., Proc.Roy.Soc., A281, 401 (1964)
/22/ [illegible], Quantum Mechanics, McGraw-Hill Company, Inc. 1955
/23/ [illegible], Dissertation, Universität Karlsruhe (1969)
/24/ [illegible], Phys.Lett., 30A, 494 (1969)
/25/ [illegible], Rev.Mod.Phys., 40, 697 (1968)
/26/ [illegible], J.Low-Tempt.Solids, 8-10, 718 (1972)
/27/ LUTTINGER J.M., Elements of Advanced Quantum Theory, Cambridge University Press (1969)
/28/ [illegible], J.Phys.Soc.Japan, 28, 1402 (1970)
/29/ HERRING C., The Problem of Nuclear Magnetism, Oxford Clarendon Press (1961)
/30/ [illegible], J.Phys.Soc.Japan, 9, 888 (1954)
/31/ [illegible], Festkörperprobleme, Ed. F.Sauter, Vol. XII, 505 (1972)
/32/ MOTT N.F., Phil.Mag. 22, 7 (1970)
/33/ [illegible], Phys.Rev., A140, 2183 (1965)
/34/ [illegible], J.Phys.Soc.Japan, 37, 2322 (1974)
/35/ [illegible], Solid State Physics, Ed. Seitz-Turnbull (New York), 29, 235 (1974)
/36/ WILLIAMS G.P., MORRIS C., J.Phys.F, 4, 175 (1974)
/37/ [illegible], J.Phys.F, 6, 1235 (1976)
/38/ CONDON E., SHORTLEY G., Theory of Atomic Spectra, J.Wiley&Sons, Intersc.Pub., New York (1965)
/39/ [illegible], Z.Phys.Chemie, 76, 347 (1972)
/40/ MOTT N.F., Rev.Mod.Phys., 40, 677 (1968)
/41/ [illegible], J.Low-Tempt.Solids, 8, 11 (1972)

/57/ COHEN M.H., JORTNER J., Phys.Rev.Lett, 30, 699 (1973)
/58/ COHEN M.H., JORTNER J., Phys.Rev., A10, 978 (1974)
/59/ FRIEDMAN L., J.Non-Cryst.Solids, 6, 329 (1971)
/60/ UCHTMANN H., HENSEL F., Phys.Lett., 53A, 239 (1975)

LEBENSLAUF

Sauer Gustav Walter	geb. am 25.04.1947 in Graz/Österreich
	Eltern: Gustav F. Sauer, Amtsrat i.P. Therese Sauer, geb. Korp
1953 - 1957	Volksschule in Graz
1957 - 1958	1. Hauptschule in Graz
1958 - 1966	8 Klassen Realgymnasium in Graz
26.05.1966	Reifeprüfung
1966 - 1967	Ord. Präsenzdienst im österr. Bundesheer
WS 1967	Immatrikulation an der Technischen Hochschule in Graz, Studienrichtung : Techn. Physik
3.3.1970	I. Staatsprüfung
1972 - 1974	Diplomarbeit : Plasmen im Festkörper
18. 10. 1974	II. Staatsprüfung und Graduierung zum Dipl.-Ing.
Okt.1974 - Juni 1975	Vertragsassistent am Institut für Kernphysik der Techn. Hochschule in Graz
Juni 1975	Beginn der Promotionsarbeit in der Arbeits - gruppe für Halbleiterphysik (Theorie) des Fachbereichs Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn